

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров (зам. главного редактора), акад. А. Л. Курсанов, акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

26-й ГОД ИЗДАНИЯ

1958

ТОМ 122, № 5

### СОДЕРЖАНИЕ

#### МАТЕМАТИКА

	Стр.
В. М. Арутюнян, Р. М. Мурадян и А. А. Соколов. Асимптотическое выражение для вырожденной гипергеометрической функции . . . . .	751
М. М. Вайнберг и Я. Л. Энгельсон. О квадратном корне из линейного оператора в локально выпуклых пространствах . . . . .	755
С. Р. Коголовский. Об универсальных классах алгебр . . . . .	759
Б. Л. Рождественский. О единственности обобщенного решения задачи Коши для систем квазилинейных уравнений гиперболического типа . . . . .	762
М. З. Соломяк. Применение теории полугрупп к исследованию дифференциальных уравнений в пространствах Банаха . . . . .	766
Сунь Хэ-шэн. О единственности решения вырождающихся уравнений и жесткости поверхностей . . . . .	770
И. В. Сухаревский. Об устойчивости решений интегральных уравнений при разрывном варьировании ядра . . . . .	774

#### ГИДРОМЕХАНИКА

О. С. Воробьев. Приближенное аналитическое представление плоских сверхзвуковых течений газа . . . . .	778
Ю. Д. Шмыглевский. О некоторых свойствах осесимметричных сверхзвуковых течений газа . . . . .	782

#### ФИЗИКА

А. А. Варфоломеев, Д. И. Голенко и И. А. Светлолобов. Характеристики электромагнитных каскадов в фотоэмпульсин с учетом влияния среды на процессы излучения . . . . .	785
С. Н. Вернов, В. Ф. Тулинов и А. Н. Чарахчян. 27-дневные вариации интенсивности космических лучей в стратосфере . . . . .	788
А. А. Корчак и С. И. Сыроватский. О возможности преимущественного ускорения тяжелых элементов в источниках космических лучей . . . . .	792

- Н. Б. Дивари. Об изменениях цвета сумеречного неба . . . . . 79

## БИОФИЗИКА

- Г. Г. Тиняков, М. А. Арсеньева и Ю. С. Бочаров. Возрастные особенности в строении семенных обоев и их реакция на ионизирующее облучение . . . . . 79  
Н. И. Шапиро, Е. М. Бочарова и Н. Н. Кузнецова. Эстрогены и естественная радиочувствительность мышей . . . . . 80

## ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

- Ю. А. Багаряцкий и Ю. Д. Тяпкин. Об атомном строении твердых растворов хрома в никеле . . . . . 80

## ХИМИЯ

- Ю. А. Жданов, Г. А. Корольченко и С. И. Уварова. Новые углеродзамещенные производные глюкозы . . . . . 81  
Б. А. Захаров, В. И. Иванов, Г. А. Крылова и Н. Г. Вьюнова. Молекулярная гомогенность и свойства целлюлозы . . . . . 81  
Ю. Г. Мамедалиев, М. М. Гусейнов и Ф. А. Мехтиева. Получение четыреххлористого углерода хлорированием метана в кипящем слое катализатора . . . . . 81  
А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и А. Б. Белявский. Теломеризация этилена с тетрахлорэтиленом . . . . . 82  
О. А. Реутов, О. А. Птицына и Ху Хун-вен. Синтез ртутноорганических соединений через соли диарилйодония . . . . . 82  
Т. В. Шереметева и Т. А. Трушкова. Новый метод получения N-метилимида цитраконовой кислоты . . . . . 82

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Я. М. Варшавский, С. Э. Вайсберг и Б. А. Трубицын. Равновесное распределение дейтерия при водородном обмене с жидким хлористым водородом . . . . . 83  
Я. И. Герасимов, А. А. Вечер и В. А. Гейдерих. Термодинамические свойства твердых растворов  $\text{Cu-Ni}$  и  $\text{Fe-Co}$  . . . . . 83  
М. Е. Дяткина и Я. К. Сыркин. Трехцентровые орбиты и строение циклопропана и других соединений с трехчленными кольцами . . . . . 83  
Н. Н. Москвитин, М. М. Дубинин и А. И. Сарахов. Адсорбция паров воды на кристаллических порошках галогенидов серебра и свинца . . . . . 84  
И. Б. Рабинович и З. В. Волохова. Влияние замещения водорода дейтерием на поляризуемость молекул . . . . . 84  
Ю. С. Саясов. О равновесной ионизации, создаваемой частицами пыли . . . . . 84  
В. А. Шарпатов, В. Д. Орехов и М. А. Проскурнин. Влияние концентрации нитрата натрия в водном растворе на степень его радиолитического превращения . . . . . 85

## БИОХИМИЯ

- Г. Х. Бунятян и А. С. Оганесян. Действие инсулина на образование аммиака в почках и выделение его с мочой . . . . . 85  
А. Д. Егоров. Некоторые особенности химического состава чешуи крупночешуйной . . . . . 85  
Л. В. Метлицкий и В. М. Цехомская. Биохимическая природа физиологических заболеваний яблок . . . . . 86  
Б. А. Рубин и А. В. Михеева. Влияние ионизирующей радиации на химический состав митохондрий . . . . . 86  
М. А. Тер-Карпетян. Особенности аминокислотного состава дрожжевых организмов при аэробной ассимиляции глюкозы и ксилиты . . . . . 87

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- Д. А. Эпштейн, Н. М. Ткаченко, М. А. Миниович и Н. В. Добровольская. Двухступенчатый катализатор окисления аммиака . . . . . 87

## ГЕОЛОГИЯ

- Ю. Р. Беккер. О стратиграфическом положении уских отложений на Южном Урале . . . . . 87  
В. В. Иванов. Таллий в эндогенных месторождениях Урала . . . . . 87  
М. А. Камалетдинов, Р. А. Камалетдинов и И. А. Якупов. Жединский ярус на западном склоне Южного Урала . . . . . 87  
А. Я. Крылов и Ю. И. Силин. Время метаморфизма древних отложений северной зоны Тянь-Шаня . . . . . 87



	Стр.
К. Д. Помазков. О роли тектонических структур в размещении герцинских интрузий Северного Тянь-Шаня . . . . .	892
А. П. Тарков. К вопросу о тектоническом строении Южно-Минусинской котловины в конце живецкого века . . . . .	896
М. М. Чарыгин и Ю. М. Васильев. Новые данные по стратиграфии палеогена полуострова Бузачи . . . . .	900
В. Н. Шилов и О. К. Калишевич. К вопросу об условиях образования пород спилито-кератофировой формации . . . . .	902

## МИНЕРАЛОГИЯ

В. В. Лобанова. Сульфоборит в соляных породах Прикаспийской низменности и Южного Приуралья . . . . .	905
О. А. Черников. Об эпигенетических новообразованиях эпидота и цоизита в нижнекаменноугольных отложениях Восточного склона Урала . . . . .	909

## ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

З. А. Антонова. К вопросу об эволюции некоторых представителей офталмидид на примере развития их в юрское время в бассейне р. Лабы . . . . .	913
Н. П. Суворова. Новые трилобиты нижнего кембрия Якутии . . . . .	917

## ГИСТОЛОГИЯ

Я. А. Винников и Л. К. Титова. Наличие и распределение сукциндегидразы и цитохромоксидазы в кортиевом органе животных, находящихся в состоянии относительного покоя и в условиях звукового воздействия . . . . .	921
Н. В. Донских. Исследование эпителия амниотической оболочки человека с помощью некоторых гистохимических методов . . . . .	925
К. А. Карапетян. Развитие слизистой оболочки языка и ее иннервация в эмбриогенезе у человека . . . . .	928

## ГИДРОБИОЛОГИЯ

А. В. Ассман. Некоторые данные о «выедании» бентоса рыбами . . . . .	932
--	-----

## МИКРОБИОЛОГИЯ

Н. Б. Заварзина и А. Е. Проценко. О лизисе культур <i>Chlorella pyrenoidosa</i> Pringh. . . . .	936
---	-----

## ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. Ф. Клешин, И. А. Шульгин и М. М. Боковая. Об удельной теплоемкости и связанной воде растений . . . . .	940
Е. И. Ратнер и И. Н. Доброхотова. К познанию природы влияния витаминов на синтетическую активность корней при усвоении растением минерального азота . . . . .	944

## ЗООЛОГИЯ

К. Б. Городков. Helomyzidae (Diptera) как синантропы в условиях севера Якутской АССР . . . . .	948
--	-----

## ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

С. Е. Клейнберг. К вопросу о происхождении китообразных . . . . .	950
---	-----

## CONTENTS

## MATHEMATICS

	Pages
V. M. Arutiunian, R. M. Muradian and A. A. Sokolov. An asymptotic expression for a degenerated hypergeometrical function . . . . .	751
M. M. Vainberg and J. L. Engelson. On the square root of a linear operator in locally convex spaces . . . . .	755
S. R. Kogalovsky. On universal classes of algebras . . . . .	759
B. L. Rozhdestvensky. On the uniqueness of the generalized solution of Cauchy problem for systems of quasilinear hyperbolic equations . . . . .	762
M. Z. Solomiak. The application of the semigroup theory to the study of differential equations in Banach spaces . . . . .	766

	<i>Page</i>
Sun Khe-shen. On the uniqueness of the solution of degenerating equations and the rigidity of surfaces . . . . .	77
I. V. Sukharevsky. On the stability of the solutions of integral equations in the case of a discontinuous variation of the kernel . . . . .	77
<i>FLUID MECHANICS</i>	
O. S. Vorobiev. An approximate analytic representation of two-dimensional supersonic gas flows . . . . .	77
Yu. D. Shmyglevsky. On certain properties of axially symmetrical supersonic gas flows . . . . .	77
<i>PHYSICS</i>	
A. A. Varfolomeev, D. I. Golenko and I. A. Svetlilobov. The characteristics of electromagnetic cascades in a photographic emulsion with allowance for the influence of the medium on the radiation processes . . . . .	78
S. N. Vernov, V. F. Tulinov and A. N. Charakhchian. 27-day period variations of cosmic ray intensity in the stratosphere . . . . .	78
A. A. Korchak and S. I. Syrovatsky. On the possibility of preferential acceleration of heavy elements in cosmic ray sources . . . . .	79
<i>GEOPHYSICS</i>	
N. B. Divari. Variations of the twilight sky colour . . . . .	79
<i>BIOPHYSICS</i>	
G. G. Tiniakov, M. A. Arsenieva and Yu. S. Bocharov. Age characters in the structure of ape testis and their reaction to ionizing irradiation . . . . .	79
N. I. Shapiro, E. M. Bocharova and N. N. Kuznetsova. Estrogens and the natural sensitivity of mice to X-rays . . . . .	80
<i>TECHNICAL PHYSICS</i>	
Yu. A. Bagaryatskii and Yu. D. Tiapkin. On the atomic structure of solid solutions of chromium in nickel . . . . .	80
<i>CHEMISTRY</i>	
Yu. A. Zhdanov, G. A. Korolchenko and S. I. Uvarova. New carbon substituted derivatives of glucose . . . . .	81
B. A. Zakharov, V. I. Ivanov, G. A. Krylova and N. G. Viunova. Molecular homogeneity and properties of cellulose . . . . .	81
Yu. G. Mamedaliev, M. M. Guseinov and F. A. Mekhtieva. The production of carbon tetrachloride by chlorination of methane in the boiling catalyst layer . . . . .	81
A. N. Nesmeyanov, R. Kh. Freidlina and A. B. Belyavsky. Telomerization of ethylene with tetrachloroethylene . . . . .	82
O. A. Reutov, O. A. Pliitsyna and Khu Khun-ven. The synthesis of organomercuric compounds via diaryliodonium salts . . . . .	82
T. V. Sheremeteva and T. A. Trushkova. A new technique for the production of the N-methylimide of citraconic acid . . . . .	82
<i>PHYSICAL CHEMISTRY</i>	
J. M. Varshavsky, S. E. Vaisberg and B. A. Trubitsyn. Equilibrium distribution of deuterium in the case of hydrogen exchange with liquid hydrogen chloride . . . . .	83
J. I. Gerasimov, A. A. Vecher and V. A. Geiderich. The thermodynamic properties of Cu—Ni and Fe—Co solid solutions . . . . .	83
M. E. Diatkina and J. K. Syrkin. Three-center orbitals and the structure of cyclopropane and other compounds having three-member rings . . . . .	83
N. N. Moskvitin, M. M. Dubinin and A. I. Sarakhov. Water vapour adsorption on silver- and lead-halogenide crystal powders . . . . .	84
I. B. Rabinovich and Z. V. Volokhova. The effect of the substitution of hydrogen with deuterium on the polarization of molecules . . . . .	84
Yu. S. Saiašov. Equilibrium ionization due to dust particles . . . . .	84
V. A. Sharpaty, V. D. Orekhov and M. A. Proskurnin. The influence of sodium nitrate concentration in water solution on the extent of its radiolytic transformation . . . . .	85
<i>BIOCHEMISTRY</i>	
G. Kh. Buniatian and A. S. Oganessian. The effect of insulin upon the formation of ammonia in the kidneys and its elimination with urine . . . . .	85



	<i>Pages</i>
A. D. Egorov. Some peculiar features of the chemical composition of <i>Chosenia macrolepis</i> (Turcz.) Kom. . . . .	859
L. V. Metlitsky and V. M. Tsekhomskaya. The biochemical nature of physiological diseases of apples . . . . .	863
B. A. Rubin and A. V. Mikhcheva. The effect of ionizing radiation upon the chemical composition of mitochondria. . . . .	867
M. A. Ter-Karapetian. On the amino-acid composition of yeasts in the case of aerobic assimilation of glucose and xylose . . . . .	870
<b>CHEMICAL TECHNOLOGY</b>	
D. A. Epstein, N. M. Tkachenko, M. A. Miniovich and N. V. Dobrovolskaya. A two-stage catalyst for oxidation of ammonia . . . . .	874
<b>GEOLOGY</b>	
Yu. R. Becker. On the stratigraphic position of the Uksk beds in the South Urals	879
V. V. Ivanov. Thallium in endogenous deposits of the Urals . . . . .	883
M. A. Kamaletdinov, R. A. Kamaletdinov and I. A. Iakupov. The Zhedin stage on the western slope of South Urals . . . . .	886
A. J. Krylov and Yu. I. Silin. The period of metamorphism of the ancient deposits in the northern zone of the Tian-Shan . . . . .	889
K. D. Pomazkov. The rôle of tectonic structure in the location of Hercynian intrusions in the North Tian-Shan . . . . .	892
A. P. Tarkov. On the problem of the tectonic structure of the South Minusinsk trough by the end of the Givetian age . . . . .	896
M. M. Charygin and Yu. M. Vasiliev. New data concerning the stratigraphy of the Paleogene of the Buzachi peninsula . . . . .	900
V. N. Shilov and O. K. Kalishevich. Some data referring to the conditions of the genesis of rocks in the spilito-keratophyre formation . . . . .	902
<b>MINERALOGY</b>	
V. V. Lobanova. Sulphoborite in salt rocks of the Near Caspian lowland and the South Urals . . . . .	905
O. A. Chernikov. Epigenetic new formations of epidote and zoisite in the Lower Carboniferous beds of the eastern slope of the Urals . . . . .	909
<b>PALEONTOLOGY</b>	
Z. A. Antonova. Some remarks on the evolution of certain representatives of Ophthalmidiidae, based on their development in the river Laba basin during the Jurassic period . . . . .	913
N. P. Suvorova. New trilobites from the Lower Cambrian of Yakutia . . . . .	917
<b>HISTOLOGY</b>	
J. A. Vinnikov and L. K. Titova. The presence and distribution of succinyldehydrogenase and cytochrome oxidase in Corti's organ of animals at the state of relative rest and subjected to sonic treatment . . . . .	921
N. V. Donskikh. Human amniotic membrane epithelium, studied with the aid of certain histochemical methods . . . . .	925
K. A. Karapetian. The development of lingual mucous membrane and its innervation in the course of embryogenesis in humans . . . . .	928
<b>HYDROBIOLOGY</b>	
A. V. Assman. Some data concerning the total destruction of benthos by fishes	932
<b>MICROBIOLOGY</b>	
N. B. Zawarzina and A. E. Protzenko. On the lysis of <i>Chlorella pyrenoidosa</i> Pringh. cultures . . . . .	936
<b>PLANT PHYSIOLOGY</b>	
A. F. Kleshnin, I. A. Shulgin and M. M. Bokovaia. On the specific heat capacity and the bound water of plants . . . . .	940
E. I. Ratner and I. N. Dobrokhotova. On inquiry into the nature of the influence of vitamins upon the synthetic activity of roots in the process of mineral nitrogen assimilation by plants . . . . .	944
<b>ZOOLOGY</b>	
K. B. Gorodkov. Helomyzidae (Diptera), as synanthropes under conditions of North Yakutia . . . . .	948
<b>EVOLUTIONAL MORPHOLOGY</b>	
S. E. Kleinenberg. On the origin of the Cetacea . . . . .	950
	749

## ПОПРАВКИ

В статье Б. А. Скопинцева, Ф. А. Губина, Р. В. Воробьевой и О. А. Вершининой «Солевой состав воды Черного моря», помещенной в ДАН, т. 119, № 1, 1958 г., в таблице 2 на стр. 122

	Напечатано	Следует читать
Графа 3, строка 6 (для глубины 300 м)	0,288	0,283
» 5, строка 10 (для глубины 1500 м)	0,03369	0,02369

В статье Н. Н. Постникова и А. Д. Михайлина «Исследование диффузии в системе трикальцийфосфат — окись кальция — углерод с помощью радиоактивных изотопов  $\text{C}^{14}$ ,  $\text{Ca}^{45}$  и  $\text{P}^{32}$ », помещенной в ДАН, т. 120, № 2, 1958 г., формулу на стр. 379, на строке 18 снизу следует читать:

$$\ln(\Delta I + \mu I) = -\frac{1}{4Dt} x^2 + \text{const.}$$

На той же странице выражение на строке 4 снизу следует читать:

$$\ln(\Delta I + \mu I) - x^2.$$



МАТЕМАТИКА

В. М. АРУТЮНЯН, Р. М. МУРАДЯН и А. А. СОКОЛОВ

**АСИМПТОТИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ  
ДЛЯ ВЫРОЖДЕННОЙ ГИПЕРГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ФУНКЦИИ**

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 2 VI 1958)

Асимптотическое поведение решений дифференциального уравнения вида

$$u'' + f(x)u = 0, \quad (1)$$

где  $f(x)$  является функцией одного или нескольких параметров, можно изучить построением так называемого «близкого уравнения», основываясь на том, что приблизительно одинаковые для любых  $x$  дифференциальные уравнения должны иметь приблизительно одинаковые решения. Мы дадим метод построения такого уравнения, в частности применим полученные результаты к нахождению асимптотических формул для вырожденной гипергеометрической функции Уиттекера  $W_{\lambda, \mu}(x)$  (1). Как известно, полиномы Эрмита, Лагерра, а также функции Бесселя являются частными случаями этой функции

Решение уравнения (1) будем искать в виде:

$$u = \psi(x) F[z(x)], \quad (2)$$

где  $\psi$ ,  $F$  и  $z$  — произвольные функции. Подставив (2) в (1), получим:

$$\left\{ F'' + \frac{1}{z} F' + F \left( 1 - \frac{s^2}{z^2} \right) \right\} + F' \left\{ \frac{2\psi'}{\psi z'} + \frac{z''}{z'^2} - \frac{1}{z} \right\} + \\ + F \left\{ \frac{\psi''}{\psi z'^2} + \frac{f}{z'^2} - \left( 1 - \frac{s^2}{z^2} \right) \right\} = 0, \quad (3)$$

где ' означает дифференцирование по аргументу, а параметр  $s$  определится в дальнейшем. Нужно отметить, что в (3) мы пошли по пути конструирования уравнения Бесселя для функции  $F(z)$ . Приравнявая нулю каждое из выражений, стоящих в фигурных скобках, получим:

$$u = \left( \frac{z}{z'} \right)^{1/2} \{ A Z_s^{(1)}(z) + B Z_s^{(2)}(z) \}. \quad (4)$$

Здесь  $Z_s^{(1)}$  и  $Z_s^{(2)}$  являются двумя линейно независимыми решениями уравнения Бесселя,  $A$  и  $B$  — постоянные, а  $z$  определяется уравнением

$$z'^2 (1 + \varepsilon) = f^*, \quad (5)$$

где

$$\varepsilon = \frac{z'''}{2z'^3} - \frac{3z''^2}{4z'^4} + \frac{1}{z^2} \left( \frac{1}{4} - s^2 \right) - \frac{f - f^*}{z'^2}. \quad (6)$$

Параметр  $s$  и произвольная функция  $f^*$  подбираются таким образом, чтобы на всем интервале изменения  $x$  величина  $\varepsilon$  оставалась много меньше единицы. Можно показать, что при  $f = f^*$  асимптотические формулы выражаются через функции Бесселя порядка  $s = \pm \frac{1}{m+2}$ , где  $m$  — кратность нуля уравнения  $f(x_0) = 0$ . Вблизи корня  $x = x_0(1 + \xi)$ , где  $\xi \rightarrow 0$ ,

величина  $\varepsilon \sim \frac{1}{\xi^{m+2}} \left[ \frac{1}{(m+2)} - s^2 \right] (2^{-4})$ , откуда находим условие, при котором  $\varepsilon$  остается намного меньше единицы.

В частности, если  $x_0$  является простым корнем уравнения  $f(x_0) = 0$ , асимптотические решения выражаются через функции Бесселя порядка  $\pm 1/2$ . Другой выбор  $f^*$  обеспечивает условие  $\varepsilon \ll 1$  при соответствующем выборе параметра  $s$ , что дает возможность получить асимптотические формулы типа Хильба (<sup>5,6</sup>). Пренебрегая  $\varepsilon$  в уравнении (5), получим для  $z$ :

$$z = \int (f^*)^{1/2} dx. \quad (7)$$

Как известно, уравнение Уиттекера имеет вид:

$$\frac{d^2 W}{dx^2} + \left\{ -\frac{1}{4} + \frac{\lambda}{x} + \frac{1/4 - \mu^2}{x^2} \right\} W = 0. \quad (8)$$

Нашей задачей является получение асимптотических решений уравнения (8) при больших  $\lambda$  и фиксированных  $\mu$ , пригодных равномерно для всех значений  $x$  от 0 до  $\infty$ . Выбрав  $f^* = -1/4 + 1/4$ , необходимо рассмотреть три области изменения  $x$ :

$$\begin{aligned} \text{I. } 0 \leq x \leq x^* < 4\lambda, \quad z_1 &= \int_0^x \left( \frac{\lambda}{x} - \frac{1}{4} \right)^{1/2} dx, \quad s = 2\mu; \\ \text{II. } x^* \leq x \leq 4\lambda, \quad z_2 &= \int_x^{4\lambda} \left( \frac{\lambda}{x} - \frac{1}{4} \right)^{1/2} dx, \quad s = 1/3; \\ \text{III. } 4\lambda \leq x < \infty, \quad z_3 &= \int_{4\lambda}^x \left( \frac{1}{4} - \frac{\lambda}{x} \right)^{1/2} dx, \quad s = 1/3. \end{aligned}$$

Здесь  $x^*$  — некоторая внутренняя точка интервала 0,  $4\lambda$ . Согласно (4) асимптотические решения для каждой из трех областей принимают вид:

$$W_{\lambda, \mu}(x) = \left( \frac{z_1}{z_1'} \right)^{1/2} \{ A_1 J_{2\mu}(z_1) + B_1 N_{2\mu}(z_1) \}, \quad 0 \leq x \leq x^* < 4\lambda, \quad (9)$$

$$W_{\lambda, \mu}(x) = \left( \frac{z_2}{-z_2'} \right)^{1/2} \{ A_2 J_{1/3}(z_2) + B_2 J_{-1/3}(z_2) \}, \quad x^* \leq x \leq 4\lambda, \quad (10)$$

$$W_{\lambda, \mu}(x) = \left( \frac{z_3}{z_3'} \right)^{1/2} \{ A_3 I_{1/3}(z_3) + B_3 K_{1/3}(z_3) \}, \quad 4\lambda \leq x < \infty. \quad (11)$$

Постоянные  $A_3$  и  $B_3$  легко определить, используя поведение  $W_{\lambda, \mu}(x)$   $I_{1/3}(z_3)$  и  $K_{1/3}(z_3)$  на бесконечности, что дает:

$$A_3 = 0, \quad B_3 = \frac{1}{V\pi} e^{-\lambda + \lambda \ln \lambda}. \quad (12)$$

Сравнивая (10) и (11) при  $x \rightarrow 4\lambda$ , получим:

$$A_2 = B_2 = \sqrt{\frac{\pi}{3}} e^{-\lambda + \lambda \ln \lambda}. \quad (13)$$

Для определения коэффициентов  $A_1$  и  $B_1$  потребуем равенства асимптотических решений (9) и (10) и их производных в некоторой внутренней точке интервала 0,  $4\lambda$ , откуда, учитывая, что  $z_1 + z_2 = \pi\lambda$ , имеем

$$A_1 = \sqrt{\pi} e^{-\lambda + \lambda \ln \lambda} \sin(\lambda - \mu)\pi; \quad B_1 = -\sqrt{\pi} e^{-\lambda + \lambda \ln \lambda} \cos(\lambda - \mu)\pi. \quad (14)$$

Окончательно искомые асимптотические формулы принимают вид:

$$W_{\lambda, \mu}(x) = \sqrt{\pi} e^{-\lambda + \lambda \ln \lambda} \left( \frac{z_1}{z_1'} \right)^{1/2} \{ \sin(\lambda - \mu)\pi J_{2\mu}(z_1) - \cos(\lambda - \mu)\pi N_{2\mu}(z_1) \}, \quad (15)$$

$$z_1 = 2\lambda \arcsin \left( \frac{x}{4\lambda} \right)^{1/2} + 2\lambda \left( \frac{x}{4\lambda} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{x}{4\lambda} \right)^{1/2}, \quad 0 \leq x \leq x^* < 4\lambda;$$



$$W_{\lambda, \mu}(x) = \sqrt{\frac{\pi}{3}} e^{-\lambda + \lambda \ln \lambda} \left( \frac{z_2}{-z_2'} \right)^{1/2} \{J_{1/3}(z_2) + J_{-1/3}(z_2)\}, \quad (16)$$

$$z_2 = 2\lambda \arccos \left( \frac{x}{4\lambda} \right)^{1/2} - 2\lambda \left( \frac{x}{4\lambda} \right)^{1/2} \left( 1 - \frac{x}{4\lambda} \right)^{1/2}, \quad x^* \leq x \leq 4\lambda;$$

$$W_{\lambda, \mu}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-\lambda + \lambda \ln \lambda} \left( \frac{z_3}{z_3'} \right)^{1/2} K_{1/3}(z_3), \quad (17)$$

$$z_3 = 2\lambda \left( \frac{x}{4\lambda} \right)^{1/2} \left( \frac{x}{4\lambda} - 1 \right)^{1/2} - 2\lambda \ln \left\{ \left( \frac{x}{4\lambda} \right)^{1/2} - \left( \frac{x}{4\lambda} - 1 \right)^{1/2} \right\}, \quad 4\lambda \leq x < \infty.$$

Аргументы в формулах (15)–(17) можно упростить, вводя новую переменную  $x = 4\lambda \sin^2 \frac{\varphi}{2}$  в (15),  $x = 4\lambda \cos^2 \frac{\varphi}{2}$  в (16) и  $x = 4\lambda \operatorname{ch}^2 \frac{\Phi}{2}$  в (17). Тогда (15)–(17) переходят в (18)–(20) соответственно:

$$W_{\lambda, \mu} \left( 4\lambda \sin^2 \frac{\varphi}{2} \right) = \sqrt{2\pi\lambda} e^{-\lambda + \lambda \ln \lambda} \left( \frac{\varphi + \sin \varphi}{\operatorname{ctg}(\varphi/2)} \right)^{1/2} \times$$

$$\times \{ \sin(\lambda - \mu) \pi J_{2\mu}(\lambda\varphi + \lambda \sin \varphi) - \cos(\lambda - \mu) \pi N_{2\mu}(\lambda\varphi + \lambda \sin \varphi) \}, \quad (18)$$

$$0 \leq \varphi \leq \varphi^* < \pi;$$

$$W_{\lambda, \mu} \left( 4\lambda \cos^2 \frac{\varphi}{2} \right) = \sqrt{\frac{2\pi\lambda}{3}} e^{-\lambda + \lambda \ln \lambda} \left( \frac{\varphi - \sin \varphi}{\operatorname{tg}(\varphi/2)} \right)^{1/2} \times$$

$$\times \{ J_{1/3}(\lambda\varphi - \lambda \sin \varphi) + J_{-1/3}(\lambda\varphi - \lambda \sin \varphi) \}, \quad 0 \leq \varphi \leq \varphi^* < \pi; \quad (19)$$

$$W_{\lambda, \mu} \left( 4\lambda \operatorname{ch}^2 \frac{\Phi}{2} \right) = \sqrt{\frac{2\lambda}{\pi}} e^{-\lambda + \lambda \ln \lambda} \left( \frac{\operatorname{sh} \Phi - \Phi}{\operatorname{th}(\Phi/2)} \right)^{1/2} K_{1/3}(\lambda \operatorname{sh} \Phi - \lambda \Phi), \quad (20)$$

$$0 \leq \Phi < \infty.$$

Если предположить, что  $4\lambda \gg x^*$ , (15) упрощается и принимает вид:

$$W_{\lambda, \mu}(x) = \sqrt{2\pi x} e^{-\lambda + \lambda \ln \lambda} \{ \sin(\lambda - \mu) \pi J_{2\mu}(2\sqrt{\lambda x}) -$$

$$- \cos(\lambda - \mu) \pi N_{2\mu}(2\sqrt{\lambda x}) \}. \quad (21)$$

Это асимптотическая формула типа Хильба.

Из формул (15), а также (18) и (21) видно, что уравнение Уиттекера будет иметь ограниченное в нуле решение, если коэффициент при  $N_{2\mu}(z)$  обращается в нуль, т. е.  $\lambda = l + \mu + 1/2$ , где  $l + 1$  — натуральное число. Это дает возможность точно определить собственные значения оператора энергии атома водорода  $E_n = \frac{-mZ^2 e^4}{2\hbar^2 n^2}$ ,  $n = 1, 2, \dots$  (см. (22)) и гармонического осциллятора  $E_n = (n + 1/2) \hbar \omega$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$  (см. (26)). Принимая во внимание связь полиномов Лагерра с функцией Уиттекера

$$L_l^\alpha(x) = (-1)^l x^{-\frac{\alpha+1}{2}} e^{x/2} W_{l+\frac{\alpha+1}{2}, \frac{\alpha}{2}}(x), \quad (22)$$

получим следующие формулы, справедливые при больших  $l$ :

$$L_l^\alpha \left( 4\lambda \sin^2 \frac{\varphi}{2} \right) = \sqrt{\pi} \frac{\exp[-\lambda \cos \varphi + (\lambda - \alpha/2) \ln \lambda]}{(2 \sin(\varphi/2))^\alpha} \times$$

$$\times (\varphi \csc \varphi + 1)^{1/2} J_\alpha(\lambda\varphi + \lambda \sin \varphi), \quad 0 \leq \varphi \leq \varphi^* < \pi; \quad (23)$$

$$L_l^\alpha \left( 4\lambda \cos^2 \frac{\varphi}{2} \right) = (-1)^l \sqrt{\frac{\pi}{3}} \frac{\exp[\lambda \cos \varphi + (\lambda - \alpha/2) \ln \lambda]}{(2 \cos(\varphi/2))^\alpha} \times \\ \times (\varphi \csc \varphi - 1)^{1/2} \{ J_{1/2}(\lambda \varphi - \lambda \sin \varphi) + J_{3/2}(\lambda \varphi - \lambda \sin \varphi) \}, \quad 0 \leq \varphi \leq \varphi^* < \pi; \quad (24)$$

$$L_l^\alpha \left( 4\lambda \operatorname{ch}^2 \frac{\Phi}{2} \right) = \frac{(-1)^l}{\sqrt{\pi}} \frac{\exp[\lambda \operatorname{ch} \Phi + (\lambda - \alpha/2) \ln \lambda]}{(2 \operatorname{ch}(\Phi/2))^\alpha} \times \\ \times (1 - \Phi \operatorname{cs} \operatorname{ch} \Phi)^{1/2} K_{1/2}(\lambda \operatorname{sh} \Phi - \lambda \Phi), \quad 0 \leq \Phi < \infty. \quad (25)$$

В последних трех формулах  $\lambda = l + \frac{\alpha+1}{2}$ . Случай больших  $\alpha$  и фиксированных  $l$  рассмотрен в (7). При  $\alpha = \pm 1/2$  полиномы Лагерра просты связаны с полиномами Эрмита

$$\mathcal{H}_{2l}(x) = (-1)^l 2^{2l} L_l^{-1/2}(x^2), \quad \mathcal{H}_{2l+1}(x) = (-1)^l 2^{2l+1} x L_l^{1/2}(x^2), \quad (26)$$

и из формул (23)–(25) получаем

$$H_n \left( \sqrt{2n+1} \sin \frac{\varphi}{2} \right) = \frac{(2n+1)^{n/2}}{(2 \cos(\varphi/2))^{1/2}} \exp \left[ -\frac{2n+1}{4} \cos \varphi \right] \times \\ \times \cos \left\{ \frac{2n+1}{4} (\varphi + \sin \varphi) - \frac{\pi n}{2} \right\}, \quad 0 \leq \varphi \leq \varphi^* < \pi; \quad (27)$$

$$H_n \left( \sqrt{2n+1} \cos \frac{\varphi}{2} \right) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{3}} (2n+1)^{\frac{n+1}{2}} \exp \left[ \frac{2n+1}{4} \cos \varphi \right] \left( \frac{\varphi - \sin \varphi}{\sin(\varphi/2)} \right)^{1/2} \times \\ \times \left\{ J_{1/2} \left[ \frac{2n+1}{4} (\varphi - \sin \varphi) \right] + J_{-1/2} \left[ \frac{2n+1}{4} (\varphi - \sin \varphi) \right] \right\}, \quad 0 \leq \varphi \leq \varphi^* < \pi; \quad (28)$$

$$H_n \left( \sqrt{2n+1} \operatorname{ch} \frac{\Phi}{2} \right) = \frac{(2n+1)^{\frac{n+1}{2}}}{2 \sqrt{\pi}} \exp \left[ \frac{2n+1}{4} \cos \Phi \right] \left( \frac{\operatorname{sh} \Phi - \Phi}{\operatorname{sh}(\Phi/2)} \right)^{1/2} \times \\ \times K_{1/2} \left[ \frac{2n+1}{4} (\operatorname{sh} \Phi - \Phi) \right], \quad 0 \leq \Phi < \infty. \quad (29)$$

В случае полиномов Лагерра (21) переходит в известную формулу типа Хильба, принадлежащую Серё:

$$L_l^\alpha(x) = \sqrt{2\pi} \exp \left[ -\lambda + \lambda \ln \lambda + \frac{x}{2} \right] x^{-\alpha/2} J_\alpha(2\sqrt{\lambda x}), \quad (30)$$

а в случае полиномов Эрмита получается формула Адамова

$$H_n(x) = \frac{(2n+1)^{n/2}}{\sqrt{2}} \exp \left[ -\frac{2n+1}{4} + \frac{x^2}{2} \right] \cos \left( \sqrt{2n+1} x - \frac{\pi n}{2} \right). \quad (31)$$

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
23 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. Т. Уиттекер, Г. Н. Ватсон, Курс современного анализа, 2, М.—Л. 1934. <sup>2</sup> А. А. Соколов, Вест. МГУ, № 4, 77 (1947). <sup>3</sup> Д. Иваненко, А. Соколов, Классическая теория поля, М.—Л., 1951. <sup>4</sup> R. E. Langer, Trans. Am. Math. Soc., 33, 23 (1931); 34, 447 (1932); R. E. Langer, Phys. Rev., 51, 669 (1937). <sup>5</sup> E. Hilb, Math. Zs., 5 (1919). <sup>6</sup> А. А. Соколов, Б. К. Керимов, ДАН 108, № 4, 611 (1956); А. Соколов, В. Керимов, Nuovo Cim., № 5, 921 (1957). <sup>7</sup> Р. М. Мурадян, ДАН, 115, № 5, 887 (1957). <sup>8</sup> А. А. Соколов, Н. П. Клепиков, И. М. Тернов, ЖЭТФ, 24, 249 (1953).



М. М. ВАЙНБЕРГ и Я. Л. ЭНГЕЛЬСОН

# О КВАДРАТНОМ КОРНЕ ИЗ ЛИНЕЙНОГО ОПЕРАТОРА В ЛОКАЛЬНО ВЫПУКЛЫХ ПРОСТРАНСТВАХ

(Представлено академиком С. Л. Соболевым 3 VI 1958)

1. Одним из авторов в работе <sup>(1)</sup> путем исследования квадратичных форм в пространствах  $L^q$  ( $1 < q < 2$ ) были установлены предложения о квадратном корне из линейных вполне непрерывных операторов, действующих из пространства  $L^q$  в пространство  $L^p$  ( $p^{-1} + q^{-1} = 1$ ). Эти предложения были распространены другим из авторов в работе <sup>(2)</sup> на широкий класс линейных вполне непрерывных операторов, действующих в локально выпуклых пространствах. Основной результат, установленный в <sup>(2)</sup>, может быть сформулирован следующим образом.

Пусть выполнено условие:

(α)  $E$  — вещественное локально выпуклое пространство;  $E'$  — сильно сопряженное к  $E$  пространство <sup>(3)</sup>;  $H$  — гильбертово пространство, плотное в  $E'$ , такое, что  $E \subset H \subset E'$ , причем топологии  $E$  и  $H$  согласованы, т. е. топология пространства  $E$  мажорирует топологию, индуцируемую в  $E$  пространством  $H$ , и топологии  $H$  и  $E'$  тоже согласованы; билинейный функционал  $\langle x, y \rangle$ , где  $y \in E'$  и  $x \in E$  или  $x \in E''$ , совпадает со скалярным произведением в  $H$  при  $x \in H$ .

Тогда, если  $E$  — полуполное бочечное пространство <sup>(3)</sup> и  $A$  — линейный вполне непрерывный оператор из  $E'$  в  $E$ , самосопряженный и квазиположительный в  $H$ , то определенный в  $H$  главный квадратный корень из  $A$ ;

$$A^{1/2}u = \sum_k \sqrt{|\lambda_k|} (\varphi_k, u) e_k \varphi_k, \quad e_k = \text{sign } \lambda_k, \quad (1)$$

где  $\varphi_k$  и  $\lambda_k$  — собственные векторы и соответствующие им собственные числа оператора  $A$  в  $H$ , действует вполне непрерывно из  $H$  в  $E$  и квазивполне непрерывно из  $E'$  в  $H$ .

В данном предложении мы придерживаемся следующей общепринятой терминологии: линейный оператор вполне непрерывен, если он отображает некоторую окрестность нуля в относительно бикомпактное множество; линейный оператор квазивполне непрерывен, если он отображает всякое ограниченное множество в относительно бикомпактное множество.

Отметим, что в сформулированном предложении фактически содержится утверждение о том, что оператор  $A^{1/2}$  является ограниченным из  $E'$  в  $H$ , т. е. отображает некоторую окрестность нуля из  $E'$  в ограниченное множество в  $H$ . Это утверждение вытекает из следующего предложения, которое мы используем и в дальнейшем.

**Лемма.** Если  $A$  — ограниченный оператор из локально выпуклого пространства  $E$  в локально выпуклое пространство  $F$ , то сопряженный оператор  $A'$  является ограниченным из  $F'$  в  $E'$ .

Доказательство вытекает из следующих двух фактов: если  $M \subset N$ , то  $A'(N^0) \subset M^0$ , где  $M$  и  $N$  — множества соответственно из  $E$  и  $F$ ,  $M^0$  и  $N^0$  — их поляры; если  $M$  — окрестность нуля в  $E$  и  $N$  — ограничен-

ное множество в  $F$ , то  $M^0$  — ограниченное множество в  $E'$  и  $N^0$  — окрестность нуля в  $F'$ .

В настоящей работе мы устанавливаем различные предложения о корнях квадратном из линейного ограниченного оператора, действующего из одного локально выпуклого пространства в другое, без предположения о его полной непрерывности.

2. Здесь мы будем предполагать, что пространства  $E$  и  $H$  удовлетворяют условию  $(\alpha)$ . Это условие, в частности, выполняется, если  $E = L^p(E)$  и  $H = L^2(B)$ , где  $B$  — множество конечной меры  $s$ -мерного евклидова пространства и  $p > 2$ . Другой такой пример  $E = D$  и  $H = L^2(-\infty, +\infty)$ , где  $D$  — пространство бесконечно дифференцируемых финитных функций заданных на прямой.

**Теорема 1.** Пусть  $A$  — линейный ограниченный оператор из  $E'$  в  $E$ , самосопряженный и положительный в  $H$ . Тогда положительный корень квадратный  $A^{1/2}$  из оператора  $A$ , рассматриваемого в  $H$ , является ограниченным оператором из  $H$  в  $E''$  и имеет непрерывное продолжение  $\tilde{A}^{1/2}$  из  $E'$  в  $H$ .

**Доказательство.** Из согласованности топологий следует, что  $A^{1/2}$  является ограниченным оператором из  $H$  в  $H$ , а потому  $A^{1/2}$  — непрерывный самосопряженный оператор в  $H$ . Следовательно, для  $x \in H$  имеем  $\|A^{1/2}x\|^2 = (A^{1/2}x, A^{1/2}x) = (Ax, x)$ . Рассматривая  $x$  как элемент из  $E'$  и учитывая условие  $(\alpha)$ , мы из последнего равенства получим

$$\|A^{1/2}x\|^2 = \langle Ax, x \rangle. \quad (2)$$

Пусть задано  $\varepsilon > 0$ . В силу ограниченности  $A$  из  $E'$  в  $E$  найдем окрестность нуля  $U_1 \subset E'$  такую, что  $A(U_1)$  — ограниченное множество в  $E$ , а значит, поляр  $(A(U_1))^0$  является окрестностью нуля в  $E'$ , так что для всякого  $x \in U = \varepsilon[(A(U_1))^0 \cap U_1]$  будет  $|\langle Ax, x \rangle| \leq \varepsilon^2$ . Отсюда и (2) следует, что для всех  $x \in U \cap H$  имеет место неравенство

$$\|A^{1/2}x\| \leq \varepsilon. \quad (3)$$

Неравенство (3) показывает, что оператор  $A^{1/2}$ , заданный на множестве  $H$ , всюду плотном в локально выпуклом пространстве  $E'$ , со значениями в полном пространстве  $H$  непрерывен, а значит, в силу линейности, равномерно непрерывен в множестве  $H$  из  $E'$ . Следовательно (см. (4), гл. II, § 3, теорема 1) оператор  $A^{1/2}$  имеет единственное непрерывное продолжение  $\tilde{A}^{1/2}$  на все  $E'$ , которое является линейным. Этим доказано второе утверждение теоремы.

Рассмотрим билинейную форму  $l_x(y) = (A^{1/2}x, y) = (x, A^{1/2}y)$ , где  $x, y \in H$ . В силу неравенства (3) имеем  $|l_x(y)| \leq \|x\| \|A^{1/2}y\| \leq \varepsilon \|x\|$  для каждого  $x \in H$  и произвольного  $y \in H \cap U$ . Отсюда, как выше, заключаем, что при каждом  $x \in H$  существует единственное непрерывное продолжение  $\tilde{l}_x(y)$  на все  $E'$  функционала  $l_x(y)$ , а значит,  $\tilde{l}_x(y) = \langle z_x, y \rangle$ , где  $z_x \in E''$ . В силу согласованности топологий пространств  $H$  и  $E'$  имеем  $E'' \subset H$ . Так как для всякого  $y \in H$  функционалы  $\tilde{l}_x(y)$  и  $l_x(y)$  совпадают, то из предыдущего и в силу условия  $(\alpha)$  будет  $(A^{1/2}x, y) = (z_x, y)$ , так что  $A^{1/2}x = z_x \in E''$ , т. е. оператор  $A^{1/2}$  действует из  $H$  в  $E''$ .

Ввиду того, что  $A^{1/2}x \in E''$  при каждом  $x \in H$  и  $\tilde{A}^{1/2}$  — непрерывный оператор из  $E'$  в  $H$ , то  $\langle A^{1/2}x, y \rangle$  и  $(x, \tilde{A}^{1/2}y)$  являются непрерывными функционалами от  $y$  на  $E'$  при каждом  $x \in H$ . Эти функционалы совпадают на множестве  $H$ , плотном в  $E'$ , откуда, согласно принципу продолжения тождеств (4), следует  $\langle A^{1/2}x, y \rangle = (x, \tilde{A}^{1/2}y)$  для всех  $x \in H$  и  $y \in E'$ . Учитывая области определения и значений операторов  $A^{1/2}$  и  $\tilde{A}^{1/2}$ , мы в силу последнего равенства заключаем, что  $A^{1/2} = (\tilde{A}^{1/2})'$ . Отсюда, так как по доказанному  $\tilde{A}^{1/2}$  — ограниченный оператор, согласно лемме следует, что  $A^{1/2}$  является ограниченным оператором из  $H$  в  $E''$ . Теорема доказана.



3. Здесь мы будем предполагать, что пространство  $E$  квазибочечно, т. е. каждая бочка, поглощающая любое ограниченное множество из  $E$ , является окрестностью нуля. Как известно <sup>(5)</sup>, это требование необходимо и достаточно, чтобы сильная топология пространства  $E''$  индуцировала в  $E$  топологию, совпадающую с первоначальной топологией пространства  $E$ .

**Теорема 2.** Пусть выполнены условия теоремы 1. Тогда

$$A = A^{1/2} \tilde{A}^{1/2}.$$

Действительно, оператор  $C = A^{1/2} \tilde{A}^{1/2}$  по теореме 1 непрерывен из  $E'$  в  $E''$ , а оператор  $A$ , непрерывный из  $E'$  в  $E$ , в силу квазибочечности  $E$  непрерывен также из  $E'$  в  $E''$ . Так как операторы  $A$  и  $C$  совпадают на плотном в  $E'$  множестве  $H$ , то в силу принципа продолжения тождеств  $A = A^{1/2} \tilde{A}^{1/2}$ , т. е.  $A$  представим в виде произведения двух операторов, из которых один —  $\tilde{A}^{1/2}$  непрерывен из  $E'$  в  $H$ , а второй —  $A^{1/2}$  ограничен из множества  $\tilde{A}^{1/2}(E') \subset H$  в пространство  $E$ .

**Теорема 3.** Пусть выполнены условия теоремы 1. Тогда оператор  $A$  имеет непрерывное продолжение  $\tilde{A}$  из  $E'''$  в  $E''$ , представимое в виде  $\tilde{A} = A^{1/2} (A^{1/2})'$ , где  $(A^{1/2})'$  — непрерывный оператор из  $E'''$  в  $H$  и  $A^{1/2}$  — ограниченный оператор из  $H$  в  $E''$ .

Действительно, так как  $A^{1/2}$  — ограниченный оператор из  $H$  в  $E''$ , то по лемме оператор  $(A^{1/2})'$  непрерывен из  $E'''$  в  $H$ . Затем из равенства  $A^{1/2}x, y \rangle = \langle x, (A^{1/2})'y \rangle$ , где  $x \in H, y \in E'''$ , согласно предыдущему, в частности, когда  $y \in E'$ , имеем  $\langle x, \tilde{A}^{1/2}y \rangle = \langle A^{1/2}x, y \rangle = \langle x, (A^{1/2})'y \rangle$  для всякого  $x \in H$ . Следовательно,  $(A^{1/2})'y = \tilde{A}^{1/2}y$  для всякого  $y \in E'$ , т. е.  $(A^{1/2})'$  является непрерывным продолжением на  $E'''$  оператора  $\tilde{A}^{1/2}$ . Отсюда вытекает, что и  $A^{1/2} (A^{1/2})'$  является непрерывным продолжением оператора  $A^{1/2} \tilde{A}^{1/2} = A$ .

Доказанная теорема обобщает теорему В. И. Соболева <sup>(6)</sup>, установленную им для банаховых пространств.

4. Пусть линейный ограниченный оператор  $A$  из  $E'$  в  $E$  допускает в пространстве  $H$  представление  $A = BB^*$ , где  $B$  — линейный непрерывный оператор, а  $B^*$  — его сопряженный. Повторяя предыдущие рассуждения, мы приходим к следующему предложению.

**Теорема 1'.** Пусть выполнено условие  $(\alpha)$ . Тогда  $B$  является ограниченным оператором из  $H$  в  $E''$ , а  $B^*$  имеет непрерывное продолжение из  $E'$  в  $H$ .

Отметим, что для рассматриваемого здесь оператора  $A$  сохраняются теоремы 2 и 3, если в их формулировке всюду заменить оператор  $A^{1/2}$  оператором  $B$ , оператор  $\tilde{A}^{1/2}$  — оператором  $\tilde{B}^*$  и оператор  $(A^{1/2})'$  — оператором  $B^*$ , сопряженным к оператору  $B$  из  $H$  в  $E''$ .

5. Здесь мы будем предполагать, что выполнено условие  $(\alpha')$ , отличающееся от условия  $(\alpha)$  тем, что  $E$  заменяется на  $E'$  и наоборот, так что  $E' \subset H \subset E$ . Кроме того, мы будем предполагать, что пространство  $E$  квазибочечно. Повторяя тогда предыдущие рассуждения с некоторым изменением выкладок, мы приходим к следующим предложениям.

**Теорема 4.** Пусть  $A$  — линейный ограниченный оператор из  $E$  в  $E'$ , самосопряженный и положительный в  $H$ . Тогда положительный корень квадратный  $A^{1/2}$  из оператора  $A$ , рассматриваемого в  $H$ , является ограниченным оператором из  $H$  в  $E'$  и имеет непрерывное продолжение  $\tilde{A}^{1/2}$  из  $E$  в  $H$ .

**Теорема 5.** Пусть выполнены условия теоремы 4. Тогда оператор представим в виде  $A = A^{1/2} \tilde{A}^{1/2}$ , где  $\tilde{A}^{1/2}$  непрерывен из  $E$  в  $H$  и  $A^{1/2}$  непрерывен из  $H$  в  $E'$ .

**Теорема 6.** Пусть линейный ограниченный оператор  $A$  из  $E$  в  $E'$  допускает в  $H$  представление  $A = BB^*$ . Тогда  $B$  является ограниченным

оператором из  $H$  в  $E'$ , а  $B^*$  имеет непрерывное продолжение  $\tilde{B}^*$  из  $E'$  в  $H$ .

Отметим, что теорема 6 обобщает теорему 1 из (7), установленную для банаховых пространств.

Отметим еще, что теорема 5 сохраняется для оператора  $A$  из  $E$  в  $E'$  имеющего в  $H$  представление  $A = BB^*$ , если в ее формулировке заменить  $A^{1/2}$  на  $B$  и  $\tilde{A}^{1/2}$  на  $\tilde{B}^*$ .

6. Пусть выполнено условие  $(\alpha)$ . Рассмотрим линейный непрерывный оператор  $A$  из  $E'$  в  $E$ , самосопряженный в  $H$ . Обозначим через  $A_+$  и  $A_-$  положительную и отрицательную части  $A$  в  $H$  и предположим, что  $A_+$  и  $A_-$  имеют продолжения  $\tilde{A}_+$  и  $|\tilde{A}_-|$ , ограниченные из  $E'$  в  $E$ . Тогда используя теоремы 1 и 2, можно показать, что оператор  $A$  имеет представление  $A = A^{1/2} |\tilde{A}|^{1/2}$ , где  $|\tilde{A}|^{1/2}$  — продолжение корня квадратного из  $|A| = A_+ + |A_-|$ , непрерывное из  $E'$  в  $H$ , и  $A^{1/2} = A_+^{1/2} - |A_-|^{1/2}$  — главный корень квадратный из  $A$  в  $H$ , ограниченный из  $|\tilde{A}|^{1/2}(E') \subset H$  в  $E$ . Имеет место и аналог теоремы 3, т. е. оператор  $A$  имеет непрерывное продолжение  $\tilde{A}$  из  $E'''$  в  $E''$ , представимое в виде  $\tilde{A} = A^{1/2} (|\tilde{A}|^{1/2})'$ , где  $(|\tilde{A}|^{1/2})'$  непрерывен из  $E'''$  в  $H$  и  $A^{1/2}$  ограничен из  $H$  в  $E''$ . Если выполнены условия  $(\alpha')$ , то имеют место предложения, аналогичные предложениям из п. 5.

Московский областной педагогический институт  
им. Н. К. Крупской

Поступило  
2 VI 1958

[Латвийский государственный университет  
им. П. Стучки

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. М. Вайнберг, ДАН, 100, № 5, 845 (1955). <sup>2</sup> Я. Л. Энгельсон, Зап. Латв. гос. унив., 8, в. 2, 73 (1956). <sup>3</sup> N. Bourbaki, Espaces vectoriels topologiques, ch. III—V, 1955. <sup>4</sup> N. Bourbaki, Topologie générale, ch. I, II, 1953. <sup>5</sup> J. A. Dieudonné, Bull. Am. Math. Soc., 59, 495 (1953). <sup>6</sup> В. И. Соболев, ДАН, 111, № 5, 951 (1956). <sup>7</sup> М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, Труды семинара по функциональному анализу Воронежск. гос. унив., в. 5, 98 (1957).



С. Р. КОГАЛОВСКИЙ

# ОБ УНИВЕРСАЛЬНЫХ КЛАССАХ АЛГЕБР

(Представлено академиком А. И. Мальцевым 4 V 1958)

Будем рассматривать однотипные алгебры с конечным числом основных операций. Следуя А. И. Мальцеву <sup>(1)</sup>, класс алгебр будем называть абстрактным, если он содержит вместе с каждой своей алгеброй все изоморфные ей алгебры. Во всем дальнейшем будем рассматривать абстрактные классы алгебр. Класс алгебр называется универсальным, если он определяется системой (конечной или бесконечной) аксиом вида

$$(x_1) \dots (x_n) \{F\}, \quad (1)$$

где  $F$  — формула, не содержащая кванторов. Всякая система аксиом вида (1) эквивалентна некоторой системе аксиом вида

$$(x_1) \dots (x_n) \{f_1 = g \vee \dots \vee f_l = g_l \vee \sim h_1 = q_1 \vee \dots \vee \sim h_m = q_m\}, \quad (2)$$

где  $f_1, \dots, q_m$  — полиномы от  $x_1, \dots, x_n$ .

Универсальным замыканием  $U(K)$  класса  $K$  будем называть наименьший универсальный класс, содержащий  $K$ . Операция универсального замыкания определяет на множестве всех (однотипных) алгебр топологическую структуру  $UC_\delta$ . Будем говорить, что класс  $L \subset K$  универсален в  $K$ , или универсален относительно  $K$ , если  $L$  есть замкнутое множество в структуре  $UC_\delta(K)$ , индуцируемой в  $K$  структурой  $UC_\delta$ .

В настоящей заметке устанавливаются структурные свойства, характеризующие универсальные и относительно универсальные классы алгебр. Заметим, что во многих из предложений, приведенных здесь, предположение о том, что рассматриваются алгебры, а не модели вообще, не является существенным.

Фактор-алгебру алгебры  $\mathfrak{A}$ , определяемую отношением конгруэнтности  $\varepsilon$ , будем обозначать через  $\mathfrak{A}/\varepsilon$ .

Пусть  $K$  — некоторый класс алгебр,  $\mathfrak{A}$  — произвольная алгебра. Отношение конгруэнтности  $\varepsilon$  на  $\mathfrak{A}$  называется  $K$ -конгруэнцией, если  $\mathfrak{A}/\varepsilon \in K$ .

**Теорема 1.** Пусть  $K$  — универсальный класс,  $\mathfrak{A}$  — произвольная алгебра. Если  $K$ -конгруэнции на  $\mathfrak{A}$  образуют подполурешетку (решетки всех конгруэнций на  $\mathfrak{A}$ ), то эта подполурешетка полная.

Класс  $K$  будем называть локально определимым, если он обладает следующим свойством: алгебра  $\mathfrak{A}$  тогда и только тогда принадлежит  $K$ , когда всякая ее конечно порождаемая подалгебра принадлежит  $K$ . Заметим, что термин «локально определимый класс», заимствованный из статьи А. И. Мальцева <sup>(2)</sup>, здесь употребляется в более широком смысле. Пример класса всех алгебр, не содержащих в качестве своих подалгебр свободные алгебры, показывает, что из локальной определимости класса в указанном выше смысле не следует локальная определимость в смысле Мальцева (равносильная универсальности класса).

Пусть  $M$  — некоторое множество,  $\{M_i\}$  — последовательность его подмножеств. Следуя Хаусдорфу <sup>(3)</sup>, множество  $\lim M_i$  всех таких  $a \in M$ ,

что  $a$  принадлежит всем  $M_i$ , начиная с некоторого  $i_a$ , будем называть нижним пределом последовательности  $\{M_i\}$ .

Легко устанавливается, что  $\varinjlim M_i = \bigcup_{i=1}^{\infty} \bigcap_{j=i}^{\infty} M_j$ .

Если нижний предел последовательности  $\{M_i\}$  равен нижнему пределу всякой ее подпоследовательности, то  $\{M_i\}$  называется сходящейся последовательностью, и  $\varinjlim M_i$  обозначается тогда через  $\lim M_i$ .

Очевидно, что для любой алгебры  $\mathfrak{A}$  нижний предел всякой последовательности конгруэнций на  $\mathfrak{A}$  (рассматриваемых как подмножества множества  $\mathfrak{A} \times \mathfrak{A}$ ) есть конгруэнция.

Будем говорить, что множество  $\{\varepsilon\}$  конгруэнций на  $\mathfrak{A}$  замкнуто, если  $\{\varepsilon\} = \Lambda$ , где  $\Lambda$  — пустое множество, или для всякой сходящейся последовательности  $\{\varepsilon_i\} \subset \{\varepsilon\}$   $\varinjlim \varepsilon_i \in \{\varepsilon\}$ .

Будем говорить, что класс алгебр  $K$  замкнут, если для всякой алгебры  $\mathfrak{A}$  множество  $K$ -конгруэнций на  $\mathfrak{A}$  замкнуто.

Последовательность  $\{\mathfrak{A}_i\}$  подалгебр алгебры  $\mathfrak{A}$  называется цепью, если для любых  $\mathfrak{A}_i$  и  $\mathfrak{A}_j$   $\mathfrak{A}_i \subset \mathfrak{A}_j$  или  $\mathfrak{A}_j \subset \mathfrak{A}_i$ .

Легко показать, что если  $K$  — замкнутый класс, то для всякой цепи  $\{\mathfrak{A}_i\} \subset K$   $\bigcup \mathfrak{A}_i \in K$ , а также  $\bigcap \mathfrak{A}_i = K$  или  $\bigcap \mathfrak{A}_i = \Lambda$ .

Отсюда, в частности, следует, что замкнутый класс является классом с натуральными порождениями, и, следовательно, если он аксиоматизируем, то аксиоматизируем только с помощью аксиом сколемского вида (см. (4), теорема 2).

По-видимому, справедлива следующая гипотеза, доказать справедливость которой в полной общности автору пока не удалось:

Аксиоматизируемый класс тогда и только тогда замкнут, когда он универсален.

*Лемма 1. Всякий универсальный класс замкнут.*

Пусть  $\Sigma$  — система аксиом вида (2), определяющая класс  $K$ ;  $\mathfrak{A}$  — произвольная алгебра;  $\{\varepsilon_i\}$  — сходящаяся последовательность  $K$ -конгруэнций на  $\mathfrak{A}$ . Допустим, что  $\mathfrak{A} / \varinjlim \varepsilon_i$  не удовлетворяет некоторой аксиоме (2) из  $\Sigma$ , т. е.  $\mathfrak{A} / \varinjlim \varepsilon_i$  удовлетворяет аксиоме

$$(\exists x_1) \dots (\exists x_n) \{ \sim f_1 = g_1 \vee \dots \vee \sim f_l = g_l \wedge h_1 = q_1 \wedge \dots \wedge h_m = q_m \}.$$

Следовательно, в  $\mathfrak{A}$  имеются такие элементы  $x_1^0, \dots, x_n^0$ , что:

а) существуют такие  $i_1, \dots, i_l$ , что для всякого  $i > i_1$  имеет место  $(f_1(x_1^0, \dots, x_n^0), g_1(x_1^0, \dots, x_n^0)) \notin \varepsilon_i, \dots$ ; для всякого  $i > i_l$  имеет место  $(f_l(x_1^0, \dots, x_n^0), g_l(x_1^0, \dots, x_n^0)) \notin \varepsilon_i$ ;

б) существуют такие  $j_1, \dots, j_m$ , что для всякого  $j > j_1$  имеет место  $(h_1(x_1^0, \dots, x_n^0), q_1(x_1^0, \dots, x_n^0)) \in \varepsilon_j, \dots$ ; для всякого  $j > j_m$  имеет место  $(h_m(x_1^0, \dots, x_n^0), q_m(x_1^0, \dots, x_n^0)) \in \varepsilon_j$ . Пусть  $i_0 = \max(i_1, \dots, j_m)$ . Тогда, очевидно,  $\mathfrak{A} / \varepsilon_{i_0} \notin K$ , что противоречит условию.

Пусть  $\mathfrak{A}$  — произвольная алгебра,  $M$  — некоторое множество ее элементов. Через  $(\mathfrak{A}, M, i)$  будем обозначать подмодель алгебры  $\mathfrak{A}$ , элементами которой являются всевозможные значения полиномов не выше  $i$ -го порядка со всевозможными значениями аргументов из  $M$ .

Класс всех подалгебр всех алгебр из  $K$  будем обозначать через  $S(K)$ , а наименьший замкнутый класс, содержащий  $K$ , через  $\bar{K}$ .

*Лемма 2. Если  $K = \bar{K} = S(K)$ , то всякая конечно порожденная алгебра  $\mathfrak{A}$  из  $U(K)$  принадлежит  $K$ .*

Действительно, пусть  $M = \{a_1, \dots, a_n\}$  — система образующих алгебры  $\mathfrak{A} \in U(K)$ . Легко показать, что для всякого  $i$  существует алгебра  $\mathfrak{A}_i \in K$ , в которую  $(\mathfrak{A}, M, i)$  изоморфно вложима (см. (5), теорема 1.1). Следовательно, для всякого  $i$  существует алгебра  $\mathfrak{A}_i \in K$  такая, что



$M_i = \{a_1^i, \dots, a_n^i\}$  — система ее образующих и подмодель ее  $(\mathfrak{M}_i, M_i, i)$  изоморфна  $(\mathfrak{M}, M, i)$ . Пусть  $\mathfrak{U}$  — свободная алгебра с образующими  $u_1, \dots, u_n$ ;  $\varepsilon_i$  — конгруэнция на  $\mathfrak{U}$ , соответствующая гомоморфному отображению  $\mathfrak{U}$  на  $\mathfrak{M}_i$  такому, что  $U_1$  отображается в  $a_1^i, \dots$ ;  $u_n$  — в  $a_n^i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ). Легко показать, что последовательность  $K$ -конгруэнций  $\{\varepsilon_i\}$  сходится и  $\mathfrak{U} / \lim \varepsilon_i \cong \mathfrak{M}$ . Следовательно,  $\mathfrak{M} \in K$ .

Из лемм 1 и 2 легко следует:

**Теорема 2.** *Класс алгебр тогда и только тогда универсален, когда он локально определим и замкнут.*

Представляет интерес выяснить, можно ли в теореме 2 условие локальной определимости класса заменить условием замкнутости класса относительно образования подалгебр.

Будем говорить, что класс  $L = K$  обладает свойством  $\sigma$  в  $K$ , если существует такой класс  $M$ , обладающий свойством  $\sigma$ , что  $L = K \cap M$ .

**Теорема 3.** *Пусть  $K_\omega$  — класс всех конечных и счетных алгебр. Класс  $L \subset K_\omega$  тогда и только тогда универсален в  $K_\omega$ , когда  $L$  замкнут в  $K_\omega$  и  $L = S(L)$ .*

Доказательство следует из леммы 2 и того факта, что для всякой цепи  $\{\mathfrak{M}_i\}$  алгебр замкнутого класса  $L \cup \mathfrak{M}_i \in L$ .

**Теорема 4.** *Класс  $L \subset K = S(K)$  тогда и только тогда универсален в  $K$ , когда он локально определим в  $K$  и замкнут в  $K$ .*

Легко показать, что универсальный класс алгебр тогда и только тогда замкнут относительно прямых произведений, когда для всякой алгебры  $\mathfrak{M}$  множество  $K$ -конгруэнций на  $\mathfrak{M}$  является нижней подполурешеткой или лусто. Отсюда, используя теорему 2, легко вывести две следующие теоремы.

**Теорема 5.** *Класс  $K$ , замкнутый относительно прямых произведений, тогда и только тогда универсален, когда он локально определим и обладает следующим свойством: для всякой алгебры  $\mathfrak{M}$  и всякой цепи  $\{\varepsilon_i\}$   $K$ -конгруэнций на  $\mathfrak{M}$   $\mathfrak{M} / \bigcup \varepsilon_i \in K$ .*

**Теорема 6.** *Пусть класс  $K$  локально определим и обладает следующим свойством: для всякой алгебры  $\mathfrak{M}$  и всякой последовательности  $\{\varepsilon_i\}$   $K$ -конгруэнций на  $\mathfrak{M}$   $\lim \varepsilon_i$  есть  $K$ -конгруэнция. Тогда и только тогда  $K$  универсален и замкнут относительно прямых произведений.*

Универсальный класс, замкнутый относительно прямых произведений, определяется такой системой аксиом  $\Sigma$ , что всякая аксиома из  $\Sigma$  имеет один из следующих двух видов:

$$(x_1) \dots (x_n) \{ \sim f_1 = g_1 \vee \dots \vee \sim f_l = g_l \}; \quad (3)$$

$$(x_1) \dots (x_m) \{ h_1 = q_1 \wedge \dots \wedge h_t = q_t \rightarrow h_{t+1} = q_{t+1} \}. \quad (4)$$

Следуя А. И. Мальцеву <sup>(2)</sup>, класс, определяемый системой аксиом вида (4), будем называть квазипримитивным классом.

Алгебру с единственным элементом будем называть 0-алгеброй. Легко видеть, что 0-алгебра не удовлетворяет никакой аксиоме вида (3) и удовлетворяет всякой аксиоме вида (4). Отсюда следует:

**Теорема 7.** *Класс алгебр тогда и только тогда квазипримитивен, когда он удовлетворяет условиям теоремы 6 и содержит 0-алгебру.*

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило  
29 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. И. Мальцев, ДАН, 109, № 2, 264 (1956). <sup>2</sup> А. И. Мальцев, ДАН, 108, № 2, 187 (1956). <sup>3</sup> Ф. Хаусдорф, Теория множеств, 1937. <sup>4</sup> А. И. Мальцев, ДАН, 116, № 5, 738 (1957). <sup>5</sup> A. Tarski, Proc. Koninkl. Nederl. Akad. van Wetensch., A, 57, № 5, 572 (1954).

Б. Л. РОЖДЕСТВЕНСКИЙ

# О ЕДИНСТВЕННОСТИ ОБОБЩЕННОГО РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ КОШИ ДЛЯ СИСТЕМ КВАЗИЛИНЕЙНЫХ УРАВНЕНИЙ ГИПЕРБОЛИЧЕСКОГО ТИПА

(Представлено академиком М. В. Келдышем 30 V 1958)

Обобщенным решением задачи Коши для консервативной <sup>(1)</sup> системы квазилинейных уравнений

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + \frac{\partial \varphi_i(u, t, x)}{\partial x} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n); \quad u = \{u_1, u_2, \dots, u_n\}, \quad (1)$$

называют систему функций  $u_i(t, x)$ , которые принимают заданные значения на начальной прямой  $t = 0$  и удовлетворяют интегральным соотношениям

$$\oint_C u_i(t, x) dx - \varphi_i(u(t, x), t, x) dt = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n), \quad (2)$$

где  $C$  — любой кусочно-гладкий замкнутый контур, целиком лежащий в полуплоскости  $t \geq 0$ .

Вопрос о единственности обобщенного решения задачи Коши для одного квазилинейного уравнения рассмотрен в настоящее время достаточно полно <sup>(2, 3)</sup>; для систем квазилинейных уравнений этот вопрос рассматривался лишь для некоторых частных случаев <sup>(4, 5)</sup>, а применяемые при этом методы не являются достаточно общими.

При рассмотрении вопроса о единственности обобщенного решения мы пользуемся возможностью свести вопрос об отыскании обобщенного (равного) решения задачи Коши для системы (1) к задаче Коши для системы нелинейных уравнений

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial t} + \varphi_i\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x}, t, x\right) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n); \quad (3)$$

$$\Phi_i(t, x) = \int_{(0, 0)}^{(t, x)} u_i dx - \varphi_i(u, t, x) dt \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (4)$$

в классе непрерывных решений, указанной нами в работе <sup>(6)</sup>.

Здесь мы ограничимся доказательством теоремы единственности обобщенного решения задачи Коши для системы двух квазилинейных уравнений, однако применяемый нами метод является общим и не зависит от числа уравнений. Мы ограничимся далее классом кусочно-непрерывных и кусочно-гладких обобщенных решений задачи Коши для системы (1), т. е. исключим из рассмотрения решения с неограниченными производными (центрированные волны разрежения).

Предположим, что система уравнений (1) является гиперболической в рассматриваемой области изменения переменных  $u, t, x$ , т. е. корни уравнения

$$|\partial \varphi_i / \partial u_j - \xi \delta_{ij}| = 0 \quad (5)$$

$\xi_1(u, t, x), \dots, \xi_n(u, t, x)$  действительны и различны в рассматриваемой области. Пусть

$$\xi_1(u, t, x) < \xi_2(u, t, x) < \dots < \xi_n(u, t, x). \quad (6)$$



Определим для системы уравнений (1) собственные векторы

$c_k(u, t, x) = \{c_{k1}(u, t, x); c_{k2}(u, t, x); \dots; c_{kn}(u, t, x)\} \quad (k = 1, 2, \dots, n)$   
с помощью соотношений:

$$\sum_{j=1}^n \frac{\partial \varphi_j}{\partial u_i} c_{kj} = \xi_k c_i \quad (i = 1, 2, \dots, n); \quad \sum_{j=1}^n c_{kj}^2 = 1 \quad (k = 1, 2, \dots, n). \quad (7)$$

Уравнения (7) в силу (5) определяют собственные векторы с точностью до знака, а условия (6) обеспечивают линейную независимость векторов  $c_1, c_2, \dots, c_n$ .

Определение 1. Систему квазилинейных уравнений (1) при  $n = 2$  будем называть системой типа (А), если: 1) для любой пары точек  $(\bar{u}, t, x)$  и  $(\bar{u}, t, x)$  из рассматриваемой области найдется хотя бы одна точка  $(\bar{u}, t, x)$  из этой области такая, что справедливы уравнения

$$\varphi_i(\bar{u}, t, x) - \varphi_i(\bar{u}, t, x) = \sum_{j=1}^2 \frac{\partial \varphi_i}{\partial u_j}(\bar{u}, t, x)(\bar{u}_j - \bar{u}_j) \quad (i = 1, 2) \quad (8)$$

и неравенства

$$[\xi_k(\bar{u}, t, x) - \xi_k(\bar{u}, t, x)] [\xi_k(\bar{u}, t, x) - \xi_k(\bar{u}, t, x)] \leq 0 \quad (k = 1, 2), \quad (9)$$

а правые части равенств (8) являются непрерывными и непрерывно дифференцируемыми функциями переменных  $\bar{u}_1, \bar{u}_2, \bar{u}_1, \bar{u}_2, t, x$ ; 2) собственные векторы  $c_k(u, t, x)$  системы уравнений (1) удовлетворяют в рассматриваемой области неравенствам

$$|\Delta_{12}(\bar{u}, \bar{u}, t, x)| > |\Delta_{11}(\bar{u}, \bar{u}, t, x)|; \\ |\Delta_{12}(\bar{u}, \bar{u}, t, x)| > |\Delta_{22}(\bar{u}, \bar{u}, t, x)|, \quad (10)$$

где

$$\Delta_{ij}(\bar{u}, \bar{u}, t, x) = \begin{vmatrix} c_{i1}(\bar{u}, t, x) & c_{i2}(\bar{u}, t, x) \\ c_{j1}(\bar{u}, t, x) & c_{j2}(\bar{u}, t, x) \end{vmatrix}. \quad (11)$$

Определение 2. Будем говорить, что кусочно-непрерывное и кусочно-гладкое обобщенное решение системы квазилинейных уравнений (1) удовлетворяет условиям (Б), если на каждой линии разрыва решения  $x = x(t)$  выполнены неравенства одной из двух групп:

$$\xi_1(u(t, x(t) - 0), t, x(t)) < D < \xi_2(u(t, x(t) - 0), t, x(t)), \\ \xi_2(u(t, x(t) + 0), t, x(t)) < D \quad (12)$$

или же

$$D < \xi_1(u(t, x(t) - 0), t, x(t)), \\ \xi_1(u(t, x(t) + 0), t, x(t)) < D < \xi_2(u(t, x(t) + 0), t, x(t)), \quad (13)$$

где  $D = x'(t)$  (7).

Теорема. Обобщенное решение задачи Коши для системы квазилинейных уравнений (1) типа (А), удовлетворяющее условиям (Б), единственно.

При этом мы будем говорить, что два обобщенных решения совпадают, если они совпадают в точках непрерывности.

Ограничения, налагаемые на системы типа (А), завышены и могут быть несколько ослаблены. Мы не касаемся здесь вопроса о независимости различных требований, предъявляемых к системам типа (А). Замеим в связи с этим, что система двух уравнений гидродинамики

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} + \frac{\partial \varphi_1(u_2, t, x)}{\partial x} = 0; \quad \frac{\partial u_2}{\partial t} - \frac{\partial u_2}{\partial t} = 0; \quad \frac{\partial^2 \varphi_1(u_2, t, x)}{\partial u_2^2} \geq 0, \quad (14)$$

рассматриваемая в области  $0 < \varepsilon \leq u_2 \leq M$ , является системой типа (А).

Другим простейшим примером системы типа (А) является распадающаяся система двух квазилинейных уравнений

$$\frac{\partial u_1}{\partial t} + \frac{\partial \varphi_1(u_1, t, x)}{\partial x} = 0; \quad \frac{\partial u_2}{\partial t} + \frac{\partial \varphi_2(u_2, t, x)}{\partial x} = 0,$$

если  $\partial^2 \varphi_1 / \partial u_1^2$  и  $\partial^2 \varphi_2 / \partial u_2^2$  не меняют знака.

Доказательство. Предположим противное. Пусть  $\bar{u}(t, x)$  и  $\underline{u}(t, x)$  — два различные обобщенные решения системы уравнений (1) удовлетворяющие условиям (Б) и принимающие одинаковые значения при  $t = 0$ . Им соответствуют потенциалы  $\bar{\Phi}(t, x) = \{\bar{\Phi}_1(t, x); \bar{\Phi}_2(t, x)\}$  и  $\underline{\Phi}(t, x) = \{\underline{\Phi}_1(t, x); \underline{\Phi}_2(t, x)\}$ , принимающие одинаковые значения при  $t = 0$ , удовлетворяющие системе нелинейных уравнений (3) и являющиеся непрерывными функциями переменных  $t, x$ .

Разность потенциалов  $v(t, x) = \{v_1(t, x); v_2(t, x)\} = \{\bar{\Phi}_1 - \underline{\Phi}_1; \bar{\Phi}_2 - \underline{\Phi}_2\}$  удовлетворяет для систем типа (А) уравнениям

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} + \sum_{j=1}^2 \frac{\partial \varphi_j}{\partial u_j}(\bar{u}(t, x), t, x) \frac{\partial v_j}{\partial x} = 0 \quad (i = 1, 2) \quad (15)$$

во всех точках, где  $\bar{u}(t, x)$  и  $\underline{u}(t, x)$  непрерывны.

Система уравнений (15) — гиперболическая; характеристические направления  $\zeta_k(t, x) = \xi_k(\bar{u}(t, x), t, x)$ . Коэффициенты системы уравнений (15) терпят разрыв вместе с  $\bar{u}(t, x)$  и  $\underline{u}(t, x)$ .

Линейная система уравнений (15) может быть приведена к характеристическому виду. Вводя инварианты Римана

$$r_k(t, x) = \sum_{i=1}^2 c_{ki}(\bar{u}(t, x), t, x) v_i(t, x) \quad (k = 1, 2), \quad (16)$$

получим

$$\frac{\partial r_k}{\partial t} + \zeta_k(t, x) \frac{\partial r_k}{\partial x} = \sum_{i=1}^2 B_{ik}(t, x) v_i(t, x) \quad (k = 1, 2), \quad (17)$$

где  $B_{ik}(t, x)$  — некоторые ограниченные функции.

Докажем, что в области  $G_{t_0}$ , заданной неравенствами

$$0 \leq t \leq t_0; \quad x + a \geq M_1 t; \quad x - a \leq M_2 t; \quad (18)$$

$$M_1 = \sup_{G_{t_0}} \max \{\xi_2(\bar{u}, t, x), \xi_2(\underline{u}, t, x)\};$$

$$M_2 = \inf_{G_{t_0}} \min \{\xi_1(\bar{u}, t, x), \xi_1(\underline{u}, t, x)\},$$

$v_i(t, x) \equiv 0$ . Мы предполагаем, что все линии разрыва решений  $\bar{u}(t, x)$  и  $\underline{u}(t, x)$  в  $G_{t_0}$  исходят из точки А с координатами (0, 0).

Лемма 1. Обобщенное решение  $u(t, x)$ , удовлетворяющее условиям (Б) не может иметь более двух линий разрыва, выходящих из точки А. Эти две линии не пересекаются в  $G_{t_0}$ . Правая из них удовлетворяет неравенствам (12), левая — неравенствам (13).

Таким образом, коэффициенты системы уравнений (17) терпят разрыв в  $G_{t_0}$  не более чем на четырех линиях. Пусть это будут линии AL, AM, AN, AO. Область  $G_{t_0}$  разбивается ими на пять зон (см. рис. 1). Сплошными линиями изображены линии разрыва решения  $\bar{u}(t, x)$ , пунктирными — линии разрыва  $\underline{u}(t, x)$ . При доказательстве единственности решения системы уравнения (15) мы воспользуемся методом Хаара (\*).

Можно показать, что все точки зон I и II лежат в областях влияния начальных данных соответственно отрезков (А, а) и (—а, А). Поэтому в зо



ах  $I$  и  $II$  области  $G_{t_0}$   $v_i(t, x) \equiv 0$  ( $i = 1, 2$ ), следовательно, на линиях  $L$  и  $AO$   $r_k(t, x) = 0$  ( $k = 1, 2$ ). Можно утверждать, далее, что:

$$\text{в зоне III} \quad |r_1(t, x)| \leq 2BVt_0, \quad (19)$$

$$\text{в зоне IV} \quad |r_2(t, x)| \leq 2BVt_0, \quad (20)$$

где  $V = \sup_{G_{t_0}} \max_i |v_i(t, x)|$ ;  $B \geq |B_{ik}(t, x)|$  ( $i, k = 1, 2$ ).

На линиях  $AM$  и  $AN$  функции  $r_k(t, x)$  разрывны, однако функции  $v_i(t, x)$  непрерывны. Из неравенств (19), (20) вытекает неравенство

$$\Delta_{12}^{(5)(4)}(u, u, P) \Delta_{12}^{(3)(5)}(u, u, S) r_2(R) - \Delta_{22}^{(5)(4)}(u, u, P) \Delta_{11}^{(3)(5)}(u, u, S) r_2(S) \leq DVt_0. \quad (21)$$

Здесь индекс сверху означает номер зоны, к которой относится данная разрывная величина; точка  $P$  — некоторая точка линии  $AN$ ; точки  $R$  и  $S$  лежат на линии  $AM$ ;  $D$  — некоторая постоянная.

Лемма 2. Если непрерывная функция  $r(t)$  удовлетворяет на отрезке  $0 \leq t \leq t_0$  функциональному неравенству

$$|\alpha(t)r(t) + \beta(t)r(\varphi(t))| \leq \varepsilon; \quad 0 < \varphi(t) < t; \quad |\alpha(t)| \geq |\beta(t)| + \delta, \quad (21)$$

то

$$|r(t)| \leq \varepsilon/\delta^2; \quad \alpha \geq |\alpha(t)|.$$

Для применимости леммы 2 к оценке  $r_2^{(5)}(t, x)$  достаточно показать, что

$$\Delta_{12}^{(5)(4)}(u, u, P) \Delta_{12}^{(3)(5)}(u, u, S) \geq |\Delta_{22}^{(5)(4)}(u, u, P) \Delta_{11}^{(3)(5)}(u, u, S)| + \delta, \quad \delta > 0. \quad (22)$$

Во входящие в неравенство (23) величины суть непрерывные функции точек  $P$  и  $S$ . Так как неравенство (22) выполнено, когда точки  $P$  и  $S$  совпадают с точкой  $A$  в силу требований (10), то, если  $t_0$  достаточно мало, будет выполнено и неравенство (22). Таким образом, для величины  $r_2^{(5)}(t, x)$  получаем оценку  $|r_2^{(5)}(t, x)| < \tilde{D}Vt_0$ . После этого легко получить аналогичную оценку решений и в зонах  $III$ ,  $IV$ . Мы получим, что

$$|r_k(t, x)| < \tilde{D}Vt_0 \quad (k = 1, 2), \quad (23)$$

причем неравенства (23) имеют место во всей области  $G_{t_0}$ . Отсюда будет следовать, что  $|v_i(t, x)| < CVt_0$  ( $i = 1, 2$ ), где  $C$  — некоторая постоянная. Если  $t_0$  столь мало, что  $Ct_0 < 1$ , то  $v_i(t, x) \equiv 0$ , и теорема доказана.

Заметим, что в доказательстве теоремы ничего не изменится, если предположить, что линии разрывов решений  $\bar{u}(t, x)$  и  $\bar{u}(t, x)$  имеют другое взаимное расположение.

Автор приносит благодарность чл.-корр. АН СССР А. Н. Тихонову за ценное обсуждение вопроса.

Поступило  
27 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. Л. Рождественский, ДАН, 115, № 3, 454 (1957). <sup>2</sup> А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, ДАН, 99, № 1, 27 (1954). <sup>3</sup> О. А. Олейник, ДАН, 109, № 6, 1098 (1956); Усп. матем. наук, 12, в. 3 (75), 3 (1957). <sup>4</sup> С. К. Годунов, Матем. сборн., 40, в. 4, 467 (1956). <sup>5</sup> О. А. Олейник, Усп. матем. наук, 12, в. 6 (78), 169 (1957). <sup>6</sup> Б. Л. Рождественский, ДАН, 122, № 4 (1958). <sup>7</sup> P. D. Lax, Comm. Pure and Appl. Math., 10, 537 (1957). <sup>8</sup> А. Наар, C. R., 187, 23 (1928); Atti Congr. Int. Math. Bologna, 3, Sz. 1(c—d), 5 (1928); Acta Litt. Sci. U. Hung. (Szeged.), 4, 103 (1928—1929).

М. З. СОЛОМЯК

# ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ПОЛУГРУПП К ИССЛЕДОВАНИЮ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ В ПРОСТРАНСТВАХ БАНАХА

(Представлено академиком В. И. Смирновым 30 V 1958)

В статье рассматривается уравнение

$$\frac{du}{dt} + Au = f(t) \quad (1)$$

с начальным условием

$$u|_{t=0} = u_0, \quad (2)$$

где  $u = u(t)$  и  $f(t)$  — элементы комплексного банахова пространства  $\mathfrak{X}$  зависящие от параметра  $t \in [0, T]$ ;  $A$  — замкнутый неограниченный оператор с плотной в  $\mathfrak{X}$  областью определения  $D(A)$ ; изучаются также уравнения несколько более общего вида.

Если оператор  $-A$  является производящим для некоторой полугруппы линейных ограниченных операторов  $T(\xi)$  <sup>(1)</sup>, то формальное решение задачи (1) — (2) может быть записано в виде

$$u(t) = T(t)u_0 + \int_0^t T(t-\tau)f(\tau)d\tau. \quad (3)$$

Возникает, однако, вопрос: в каком смысле (3) удовлетворяет уравнению и начальным данным; в частности, при каких условиях функция  $u(t)$ , определенная по формуле (3), имеет сильную производную и принадлежит  $D(A)$  при всех (или, по крайней мере, при почти всех) значениях  $t$ .

При минимальных предположениях относительно оператора  $A$  этот вопрос исследован Филлипсом <sup>(2)</sup>, которому пришлось наложить весьма жесткие ограничения на правую часть и начальное условие, именно:  $u_0 \in D(A)$ ,  $f(t)$  сильно непрерывно дифференцируема. Эти стеснительные ограничения приходится накладывать вследствие того, что в <sup>(2)</sup> используются свойства резольвенты  $R(\lambda; A) = (\lambda I - A)^{-1}$  оператора  $A$  лишь на отрицательной вещественной полуоси. Более подробные сведения о спектральных свойствах оператора  $A$  дают возможность значительно снизить требования на  $u_0$  и  $f(t)$ . По существу, на этом основаны результаты работы М. А. Красносельского, С. Г. Крейна и П. Е. Соболевского <sup>(3)</sup>, в которой вопрос изучается в гильбертовом пространстве. При этом все полученные для задачи (1) — (2) результаты основаны на оценке

$$\|A^\alpha T(\xi)\| \leq \frac{C(\alpha)}{\xi^\alpha} \quad (\alpha > 0) \quad (4)$$

(оператор  $A$  предполагается самосопряженным и положительно-определенным).

Мы покажем, что при определенных условиях аналогичная оценка может быть получена и для операторов, действующих в банаховом пространстве.



Теорема 1. Пусть резольвентное множество оператора  $A$  содержит некоторый сектор  $\Sigma$ :  $\varphi \leq \arg \lambda \leq 2\pi - \varphi$  ( $\varphi < \pi/2$ ) и пусть для  $\lambda \in \Sigma$  имеет место неравенство

$$\|R(\lambda; A)\| \leq \frac{C}{|\lambda| + 1}. \quad (5)$$

Тогда формула

$$T(\xi)x = \frac{1}{2\pi i} \int e^{-\lambda \xi} R(\lambda; A)x d\lambda, \quad (6)$$

где  $\Gamma$  — граница сектора  $\Sigma$ , определяет полугруппу  $T(\xi)$ , производящим оператором которой является  $-A$ , причем:

- 1) При  $\xi \rightarrow 0$   $T(\xi)$  сильно стремится к  $I$ .
- 2)  $T(\xi)$  голоморфна в секторе  $-(\pi/2 - \varphi) < \arg \xi < \pi/2 - \varphi$ .
- 3) Операторы  $A^n T(\xi)$  ограничены, представляются интегралами

$$A^n T(\xi)x = \frac{1}{2\pi i} \int \lambda^n e^{-\lambda \xi} R(\lambda; A)x d\lambda \quad (7)$$

и для них выполняется оценка

$$\|A^n T(\xi)\| \leq \frac{C_n}{\xi^n} \quad (n \geq 0) \quad (8)$$

( $\xi$  вещественное положительное).

Эта теорема близка к теореме 12.8.1 книги (4) и может быть легко из нее получена.

Замечание. То обстоятельство, что вершина сектора  $\Sigma$  расположена в начале координат, несущественно. Общий случай сводится к рассмотренному путем замены  $A_1 = A + kI$ ; в уравнении (1) этому соответствует подстановка  $u(t) = e^{kt}v(t)$ .

Теорема 1 дает возможность распространить на банаховы пространства некоторые результаты, сходные с полученными в статье (3) для гильбертова пространства. Всюду в дальнейшем будем предполагать, что рассматриваемые операторы  $A$  удовлетворяют условиям теоремы 1.

Классическим решением задачи (1) — (2) будем называть такую функцию  $u(t)$ , которая при всех  $t \in (0, T]$  сильно непрерывно дифференцируема, принадлежит  $D(A)$  и удовлетворяет уравнению (1), а при  $t \rightarrow 0$  сильно стремится к  $u_0$ . Кроме того, мы рассмотрим обобщенные решения различных классов. Функцию  $u(t)$  назовем обобщенным решением задачи (1) — (2) класса  $\mathcal{B}_p$ , если при  $t > 0$   $u(t)$  абсолютно непрерывна, при почти всех  $t$  сильно дифференцируема и принадлежит  $D(A)$  и если  $du/dt$  и  $Au \in \mathcal{B}_p$  (классу Бохнера) на промежутке  $[0, T]$ . Уравнение должно удовлетворяться почти всюду; удовлетворение начального условию по-прежнему понимается в смысле сильной сходимости. Если известно лишь, что  $\|du/dt\|^p$  суммируема по любому промежутку  $[\varepsilon, T]$  ( $\varepsilon > 0$ ), то будем говорить, что  $u(t)$  — обобщенное решение класса  $\mathcal{B}_p$ . Отметим, что классическое решение, если оно существует, является и обобщенным решением класса  $\mathcal{B}_p$ , но не всегда класса  $\mathcal{B}'_p$ .

Единственность решения задачи (1) — (2) доказана в (4), гл. XXIII; доказательство легко распространяется и на случай обобщенных решений.

Теорема 2. Пусть  $u_0 \in \mathcal{X}$ ;  $f(t)$  удовлетворяет условию  $\text{Lip } \varepsilon$ ,  $\varepsilon \leq 1$ . Тогда формула (3) определяет классическое решение задачи (1) — (2), причем  $du/dt \in \text{Lip } \delta$  при произвольном  $0 < \delta < \varepsilon$ .

\* Обход контура производится снизу вверх.

Теорема 3. Пусть  $u_0 \in \mathfrak{X}$ ;  $f(t) \in \mathcal{B}_p$  ( $p > 1$ ) и как функция из  $\mathcal{B}'$  удовлетворяет условию  $\text{Lip } \varepsilon$  ( $\varepsilon \leq 1$ ); последнее означает, что

$$\left\{ \int_0^{T-h} \|f(t+h) - f(t)\|^p dt \right\}^{1/p} \leq Ch^\varepsilon.$$

Тогда формула (3) определяет обобщенное решение задачи (1) — (2) класса  $\mathcal{B}'_p$ .

Ряд результатов можно получить, если привлечь к рассмотрению дробные степени оператора  $A$ . В (1), гл. XV изложена теория, дающая возможность для операторов, удовлетворяющих условиям теоремы 1) построить отрицательные степени  $A^{-\beta}$ ; после этого дробные положительные степени можно определить, например, по формуле

$$A^\alpha x = A^n [A^{-(n-\alpha)} x],$$

где  $n = [\alpha] + 1$ . При этом операторы  $A^\alpha T(\xi)$  ограничены, представляются интегралами

$$A^\alpha T(\xi) x = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \lambda^\alpha e^{-\lambda \xi} R(\lambda; A) x d\lambda, \quad (9)$$

$$\|A^\alpha T(\xi)\| \leq \frac{C(\alpha)}{\xi^\alpha} \quad (\alpha \geq 0) \quad (10)$$

(в интеграле (9) берутся значения  $\lambda$  с наименьшим по абсолютной величине аргументом).

Теорема 4. Если  $u_0 \in D(A^\alpha)$ , где  $\alpha > 1 - 1/p$ , то в условиях теоремы (3)  $u(t)$  является обобщенным решением класса  $\mathcal{B}'_p$ .

Теорема 5. Если  $f(t) \in \mathcal{B}_p$ , то при  $t > 0$  формула (3) определяет функцию  $u(t) \in D(A^\alpha)$  ( $\alpha < 1 - 1/p$ ) и функция  $A^\alpha u(t)$  сильно непрерывна при  $t > 0$ .

Перейдем к исследованию уравнения

$$\frac{du}{dt} + Au + B(t)u = f(t), \quad (11)$$

где  $B(t)$  — оператор, в каком-либо смысле подчиненный  $A$ . Такие уравнения (с ограниченным  $B(t)$ ) рассматривал Филлипс (2). Случай, когда оператор  $A$  сам может зависеть от  $t$ , изучал Като (5, 6) при иных предположениях о свойствах  $A$ . В случае гильбертова пространства в работе (3) для операторов, удовлетворяющих условиям Като, получены оценки обобщающие (4). Однако нам не удалось получить аналогичные результаты в случае произвольного банахова пространства.

Теорема 6. Пусть  $u_0 \in \mathfrak{X}$ ,  $f(t)$  удовлетворяет условиям теоремы и пусть существуют такие постоянные  $\alpha$  и  $\delta$  ( $\alpha > 0$ ,  $\delta > 0$ ,  $\alpha + \delta < 1$ ), что выполняются неравенства

$$\|A^{-\alpha} B(t)\| \leq M, \quad \|A^\delta B(t) A^{-(\alpha+\delta)}\| \leq M,$$

причем операторная функция  $A^\delta B(t) A^{-(\alpha+\delta)}$  равномерно непрерывна по  $t$ . Тогда классическое решение задачи (11) — (2) существует, единственно и может быть определено по методу последовательных приближений, если рассматривать  $B(t)$  и как возмущение.

Представляет интерес также и тот случай, когда оператор  $B$  не зависит от  $t$  и связан с  $A$  следующим соотношением: при любом  $\varepsilon > 0$  существует такое число  $K(\varepsilon)$ , что для всех  $u \in D(A)$  выполняется неравенство

$$\|Bu\| \leq \varepsilon \|Au\| + K(\varepsilon) \|u\|. \quad (12)$$



Теорема 7. Если оператор  $A$  удовлетворяет условиям теоремы 1, а  $B$  — условию (12), то все точки  $\lambda$  сектора  $\Sigma$ , лежащие вне некоторого круга с центром в начале координат, принадлежат резольвентному множеству оператора  $A + B$  и в этих точках имеет место неравенство

$$\|R(\lambda; A + B)\| \leq \frac{C'}{|\lambda|}.$$

Эта теорема показывает, что на уравнение с оператором  $A + B$  распространяются все результаты, доказанные для уравнений с оператором  $A$ .

Полученные результаты можно применять для исследования уравнений параболического типа в пространствах  $L_p$ . Для этого требуется установить, что эллиптический оператор, входящий в уравнение, удовлетворяет условиям теоремы 1.

Пусть  $\Omega$  — конечная область  $n$ -мерного евклидова пространства с дважды непрерывно дифференцируемой границей  $S$ . В области  $\Omega$  рассмотрим уравнение

$$\lambda u - Au = f(x) \quad (13)$$

с граничным условием

$$u|_S = 0. \quad (14)$$

Здесь

$$Au = - \sum_{i,j=1}^n a_{ij}(x) \frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_j} + \sum_{k=1}^n b_k(x) \frac{\partial u}{\partial x_k} + c(x)u$$

невырожденное дифференциальное выражение эллиптического типа; коэффициенты  $a_{ij}(x)$  предполагаются непрерывно дифференцируемыми,  $b_k(x)$  и  $c(x)$  — ограниченными.

Теорема 8. Каков бы ни был сектор  $\Sigma$  комплексной плоскости, не содержащий вещественной положительной полуоси, для всех точек  $\lambda \in \Sigma$ , лежащих вне некоторого круга с центром в начале координат, задача (13) — (14) при любой  $f(x) \in L_p(\Omega)$  имеет обобщенное решение  $u(x) \in W_p^2(\Omega)$  и для него выполняется оценка

$$\|u\|_{L_p} \leq \frac{C}{|\lambda|} \|f\|_{L_p}.$$

Метод доказательства аналогичен тому, который применял А. И. Коселев в работе (7).

Отметим также, что если  $A$  — сильно эллиптический оператор порядка  $2m$ , старшие коэффициенты которого  $m$  раз непрерывно дифференцируемы, при граничных условиях

$$u \Big|_S = \frac{\partial u}{\partial n} \Big|_S = \dots = \frac{\partial^{m-1} u}{\partial n^{m-1}} \Big|_S = 0,$$

то его спектр содержится в некотором секторе с раствором  $< \pi$  и для точек  $\lambda$ , расположенных вне этого сектора, выполняется неравенство (5). Нам удалось доказать эту оценку лишь для пространства  $L_2$ , но, по-видимому, она верна и в любом  $L_p$  ( $p > 1$ ).

Ленинградский  
кораблестроительный институт

Поступило  
28 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Э. Хилл, Функциональный анализ и полугруппы, ИЛ, 1951. <sup>2</sup> R. S. Phillips, Trans. Am. Math. Soc., **74**, 199 (1953). <sup>3</sup> М. А. Красносельский, С. Г. Крейн, П. Е. Соболевский, ДАН, **112**, № 6, 990 (1957). <sup>4</sup> E. Hille, R. S. Phillips, Functional Analysis and Semi-Groups, Am. Math. Soc. Coll. Publ., **31**, 1957. <sup>5</sup> Т. Като, J. Math. Soc. Japan, **5**, 208 (1953). <sup>6</sup> Т. Като, Comm. Pure and Appl. Math., **9**, № 3, 479 (1956). <sup>7</sup> А. И. Коселев, Матем. сборн., **38** (80), № 3, 358 (1956).

СУНЬ ХЭ-ШЭН

# О ЕДИНСТВЕННОСТИ РЕШЕНИЯ ВЫРОЖДАЮЩИХСЯ УРАВНЕНИЙ И ЖЕСТКОСТИ ПОВЕРХНОСТЕЙ

(Представлено академиком И. Н. Векуа 28 V 1958)

В теории бесконечно малых изгибов встречаются дифференциальные уравнения с частными производными второго порядка. Например, для поверхностей вращения касательная компонента вектора смещения удовлетворяет уравнению <sup>(1)</sup>

$$\rho v_{tt} - \rho'' v_{\theta\theta} - \rho'' v = 0, \quad (1)$$

где  $\rho = \rho(t)$  — меридиан поверхности. Если поверхность  $S$  однозначно проектируется на плоскость  $Oxy$ , то «вертикальная компонента» вектора смещения удовлетворяет уравнению вида <sup>(2)</sup>

$$z_{xx} \zeta_{yy} - 2z_{xy} \zeta_{xy} + z_{yy} \zeta_{xx} = 0, \quad (2)$$

где  $z = z(x, y)$  — поверхность  $S$ . Уравнения (1) и (2) являются эллиптическими, или гиперболическими, или параболическими в зависимости от того, что гауссова кривизна поверхности  $K > 0$ , или  $< 0$ , или  $= 0$ , соответственно.

В настоящей работе рассматриваются три задачи.

1. Задача Коши.

Теорема 1. Решение уравнения

$$|y^m f(y) v_{yy} - v_{xx} + a(x, y) v_x + b(x, y) v_y + c(x, y) v = \varphi(x, y)| \quad (3)$$

$$(0 < m < 2)$$

с начальными данными

$$v(x, 0) = 0, \quad v_y(x, 0) = 0 \quad (4)$$

существует и единственно в области  $\Delta$ , ограниченной характеристиками  $AC$ ,  $BC$ , лежащими в полуплоскости  $y > 0$ , и отрезком  $AB$  оси  $x$ , если выполняются следующие условия: 1)  $a, b, c$  непрерывны вместе с первыми производными по  $x$ ; 2)  $y^{1-m} b \equiv \delta(x, y)$ ,  $\delta(x, y) \rightarrow 0$  при  $y \rightarrow 0$  равномерно относительно  $x$ ; 3)  $f(y) > 0$ ,  $f'(y)$  ограничена; 4)  $\varphi(x, y) = y^{m/2} \psi(x, y)$ ;  $\psi(x, y)$ ,  $\psi_x(x, y)$  ограничены; 5)  $v, v_x, v_y$  непрерывны при  $y \geq 0$ ,  $v_y \in \text{Lip } \nu$ ,  $0 < \nu \leq 1$ .

В частности, если  $\varphi(x, y) \equiv 0$ , то уравнение (3) при краевом условии (4) имеет лишь нулевое решение.

Доказательство. Теорема доказывается на основе метода, использованного И. С. Березиным <sup>(3)</sup> и М. Х. Проттером <sup>(4)</sup>, т. е. приведением (1) к системе интегральных уравнений.

Этот результат можно сразу перенести на теорию бесконечно малых изгибов, так как уравнение (1) есть частный случай уравнения (3).



**Теорема 2.** Пусть имеется кусок поверхности вращения отрицательной кривизны, граница которого состоит из двух асимптотических линий  $AC$ ,  $BC$  и отрезка параболической линии  $AB$ , находящейся на плоскости  $t = 0$ . Если меридиан поверхности  $\rho(t)$  ( $t \geq 0$ ) удовлетворяет условиям: 1)  $\rho''(0) = -\infty$ ,  $\rho''(t) = t^{-m}\varphi(t)$  вблизи  $t = 0$ , где  $0 < m < 2$ ,  $\varphi(t) > 0$  и ограничена; 2)  $U|_{AB} = 9$ , то этот кусок поверхности будет жестким.

**Определение.** Контур поверхности отрицательной кривизны будем называть допустимым контуром, если две асимптотические линии, выходящие из каждой точки этого контура, не пересекают его в другой точке, кроме случая совпадения с контуром целиком.

**Теорема 3.** Вырезав из тора любой кусок поверхности отрицательной кривизны, получим поверхность с контуром  $\Gamma$ , находящимся на вогнутой части тора. Если  $\Gamma$  — допустимый контур, то эта поверхность жесткая.

**Доказательство.** Из жесткости выпуклой части тора и единственности задачи Коши и задачи Гурса для уравнения (1), где  $\rho'' \geq 0$ , методом склеивания непосредственно получаем нашу теорему.

**Теорема 4.** Пусть имеется кусок поверхности вращения  $S$ , на одной его части  $S^+$  кривизна положительна, а на другой части  $S^-$  отрицательна.  $AB$  — линия склеивания ( $t = 0$ ), где  $K = 0$ ;  $L$  — граница  $S$ ;  $L = \sigma + \Gamma$ ;  $\sigma$  — граница  $S^+$ ;  $\Gamma$  — граница  $S^-$ . Если: 1)  $\rho''(+0) = -\infty$ ,  $-\rho/t\rho'' + 2\rho'/\rho < At$  при  $t \geq 0$ ; 2)  $\rho''(-0) = +\infty$ ,  $\rho''(t) = |t|^{-m}\varphi(t)$  вблизи  $t = -0$ , где  $0 < m < 2$ ,  $\varphi(t) > 0$ ; 3)  $U_\sigma = 0$  на  $\sigma$ , то  $S$  будет жесткой.

**Доказательство.** Из работы М. В. Келдыша <sup>(5)</sup> и теоремы 2 непосредственно следует наша теорема.

2. Задача D и задача E. Прежде всего мы решим геометрические задачи.

Пусть  $S$  — поверхность неотрицательной кривизны, не содержащая плоского куска, с контурами  $L_0, L_1, \dots, L_n$ ;  $\mathbf{a}$  — некоторый постоянный вектор. Пусть  $S$  однозначно проектируется на плоскость  $\Pi$ , перпендикулярную к вектору  $\mathbf{a}$ . Обозначим через  $\Gamma_0, \Gamma_1, \dots, \Gamma_n$  проекции контуров  $L_0, L_1, \dots, L_n$  на  $\Pi$ , причем  $\Gamma_0$  — выпуклая кривая, а  $\Gamma_j$  ( $j = 1, \dots, n$ ) — вогнутые кривые, лежащие внутри кривой  $\Gamma_0$ . Имеет место интегральное равенство <sup>(6)</sup>

$$2 \iint_S (\beta\gamma - \alpha^2) (\mathbf{n}\mathbf{a}) dS = \int_L (\mathbf{V} d\mathbf{V} \mathbf{a}) \quad (L = L_0 + \dots + L_n), \quad (5)$$

где  $\beta\gamma - \alpha^2 \leq 0$ , когда  $S$ , не содержащая плоского куска, имеет неотрицательную гауссову кривизну, причем из  $\beta\gamma - \alpha^2 = 0$  следует  $\alpha = \beta = \gamma = 0$ , следовательно, вектор вращения  $\mathbf{V} \equiv \text{const}$  <sup>(2)</sup>. Поэтому в силу  $(\mathbf{n}\mathbf{a}) \geq 0$  (всюду на  $S$ ) жесткость поверхности есть следствие неравенства  $\int (\mathbf{V} d\mathbf{V} \mathbf{a}) \geq 0$ .

**Теорема 5.**  $S$  будет жесткой, если на совокупности контуров  $L = L_0 + L_1 + \dots + L_n$  осуществляются втулочные связи вида

$$U\mathbf{a} = 0. \quad (6)$$

**Доказательство.** Приведем на контурах  $L_i$  ( $i = 0, 1, \dots, n$ ) триэдр  $\mathbf{s}_i, \mathbf{m}_i, \mathbf{b}_i = \mathbf{s}_i \times \mathbf{m}_i$  ( $i = 0, 1, \dots, n$ ), где  $\mathbf{m}_i, \mathbf{b}_i$  — главная нормаль и бинормаль кривой  $L_i$ ;  $\mathbf{s}_i$  — касательная к кривой  $L_i$ , причем будем считать направление на контуре положительным, если поверхность остается слева. В силу выпуклости кривой  $\Gamma_0$  и вогнутости кривой  $\Gamma_j$  ( $j = 1, \dots, n$ ) будем иметь  $(\mathbf{b}_i\mathbf{a}) \geq 0$  ( $i = 0, 1, \dots, n$ ).

Дифференцируя (6) вдоль  $L$ , получим  $(U'\mathbf{a}) = 0$ , здесь  $U' \equiv dU/ds$ . В силу того, что  $U' = \mathbf{V} \times \mathbf{s}_i$  <sup>(7)</sup>, где  $\mathbf{V}$  — вектор вращения изгиба, где

имеем

$$(\mathbf{V}_i \mathbf{a}) \equiv (\mathbf{V} \mathbf{g}_i) = 0 \quad \text{на } L_i \quad (i = 0, 1, \dots, n), \quad (7)$$

где  $\mathbf{g}_i \equiv [\mathbf{s}_i \times \mathbf{a}]$ , причем  $\mathbf{g}'_i = k_i [\mathbf{m}_i \times \mathbf{a}]$ ,  $k_i (\geq 0)$  — кривизна кривой  $L_i$ . Дифференцируя (7) вдоль  $L_i$ , получим

$$(\mathbf{V}' \mathbf{g}_i) = -(\mathbf{V} \mathbf{g}'_i) \quad \text{на } L_i \quad (i = 0, 1, \dots, n). \quad (8)$$

Рассмотрим разные случаи:

1)  $k_i = 0$  или  $[\mathbf{m}_i \times \mathbf{a}] = 0$  на некотором отрезке кривой  $L_i$ . Тогда  $\mathbf{g}'_i = 0$ . Из (7), (8) получим  $(\mathbf{V} \mathbf{g}_i) = 0$ ,  $(\mathbf{V}' \mathbf{g}_i) = 0$ , следовательно,  $\mathbf{V} \parallel \mathbf{V}'$  или  $[\mathbf{V} \times \mathbf{V}'] \parallel \mathbf{g}_i \perp \mathbf{a}$ . Поэтому на этом отрезке имеем  $(\mathbf{V} \mathbf{V}' \mathbf{a}) = 0$ .

2)  $(\mathbf{b}_i \mathbf{a}) = 0$ , т. е.  $\mathbf{g}_i \parallel \mathbf{g}'_i$  или  $\mathbf{g}'_i = \lambda \mathbf{g}_i$  на некотором отрезке кривой  $L_i$ . Тогда  $(\mathbf{V}' \mathbf{g}_i) = -\lambda (\mathbf{V} \mathbf{g}_i) = 0$ . Поэтому, как в 1), получим  $(\mathbf{V} \mathbf{V}' \mathbf{a}) = 0$ .

3) Все остальные случаи, т. е.  $k_i > 0$ ,  $(\mathbf{b}_i \mathbf{a}) > 0$ ,  $[\mathbf{m}_i \times \mathbf{a}] \neq 0$ . Тогда  $[\mathbf{g}_i \times \mathbf{g}'_i] = k_i [\mathbf{s}_i \times \mathbf{a}] \times [\mathbf{m}_i \times \mathbf{a}] = k_i (\mathbf{b}_i \mathbf{a}) \mathbf{a}$ . В силу (7), (8) имеем

$$(\mathbf{V} \mathbf{V}' \mathbf{a}) = \frac{1}{k_i (\mathbf{b}_i \mathbf{a})} [\mathbf{V} \times \mathbf{V}'] [\mathbf{g}_i \times \mathbf{g}'_i] = \frac{1}{k_i (\mathbf{b}_i \mathbf{a})} (\mathbf{V} \mathbf{g}'_i)^2 \geq 0.$$

Для всех этих случаев имеем  $(\mathbf{V} \mathbf{V}' \mathbf{a}) \geq 0$  на  $L_i$  ( $i = 0, 1, \dots, n$ ). Поэтому правая часть равенства (5)  $\geq 0$ . Отсюда и следует наша теорема.

Замечание 1. Н. В. Ефимов доказал эту теорему для односвязной поверхности положительной кривизны при помощи принципа максимума для уравнения эллиптического типа <sup>(2)</sup>. Пользуясь интегральным равенством (5), К. П. Гротемейер доказал эту теорему лишь для односвязной поверхности положительной кривизны с плоским контуром <sup>(6)</sup>. Наше утверждение есть обобщение их результатов.

Если в составе контура  $L_0$  есть отрезки прямых  $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N$ , причем нормаль поверхности вдоль  $\sigma_k$  ( $k = 1, \dots, N$ ) перпендикулярна к вектору  $\mathbf{a}$ , т. е.  $(\mathbf{a} \mathbf{n}) = 0$  вдоль  $\sigma_k$  ( $k = 1, \dots, N$ ), то имеет место

Теорема 6. *S будет жесткой, если*

$$(\mathbf{U} \mathbf{a}) = 0 \quad \text{на } L - \sum_{k=1}^N \sigma_k. \quad (9)$$

Доказательство. Эта теорема есть непосредственное следствие теоремы 5, если мы докажем при нашем предположении, что условия  $(\mathbf{U} \mathbf{a}) = 0$  на  $\sigma_k$  ( $k = 1, \dots, N$ ) автоматически следуют из (9).

Разлагаем векторы  $\mathbf{U}$ ,  $\mathbf{V}$  по триэдру  $\mathbf{s}$ ,  $\mathbf{m}$ ,  $\mathbf{b}$  в виде  $\mathbf{U} = u_s \mathbf{s} + u_m \mathbf{m} + u_b \mathbf{b}$ ,  $\mathbf{V} = v_s \mathbf{s} + v_m \mathbf{m} + v_b \mathbf{b}$ . Учитывая, что  $\kappa \equiv k \equiv 0$  на  $\sigma_k$  ( $k = 1, \dots, N$ ), имеем <sup>(7)</sup>

$$\frac{du_s}{ds} = 0, \quad v_b = \frac{du_m}{ds}, \quad v_m = -\frac{du_b}{ds}, \quad \frac{dv_m}{ds} \cos \theta + \frac{dv_b}{ds} \sin \theta = 0 \quad \text{на } \sigma_k \quad (10)$$

$$(k = 1, \dots, N),$$

где  $\theta$  — угол между  $\mathbf{n}$  и  $\mathbf{m}$ , причем  $\mathbf{n} = \mathbf{m} \cos \theta + \mathbf{b} \sin \theta$ . Поэтому

$$(\mathbf{a} \mathbf{n}) = (\mathbf{a} \mathbf{m}) \cos \theta + (\mathbf{a} \mathbf{b}) \sin \theta = 0 \quad \text{на } \sigma_k \quad (k = 1, \dots, N). \quad (11)$$

В силу (10), (11) на  $\sigma_k$  ( $k = 1, \dots, N$ ) имеем

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{ds^2} (\mathbf{U} \mathbf{a}) &= ((\mathbf{a} \mathbf{m}) \cos \theta + (\mathbf{a} \mathbf{b}) \sin \theta) \left( \frac{dv_b}{ds} \cos \theta - \frac{dv_m}{ds} \sin \theta \right) + \\ &+ ((\mathbf{a} \mathbf{m}) \sin \theta - (\mathbf{a} \mathbf{b}) \cos \theta) \left( \frac{dv_b}{ds} \sin \theta + \frac{dv_m}{ds} \cos \theta \right) = 0. \end{aligned}$$

В силу непрерывности вектора изгиба  $\mathbf{U}$  и условия (9) непосредственно следует  $(\mathbf{U} \mathbf{a}) = 0$  на  $\sigma_k$  ( $k = 1, \dots, N$ ). Теорема доказана.



Переходим к применению изложенных результатов к вырождающемуся уравнению

$$r\zeta_{yy} - 2s\zeta_{xy} + t\zeta_{xx} = 0. \quad (2')$$

**Теорема 7.** Пусть поверхность  $z = z(x, y)$ ,  $(x, y) \in D$ , удовлетворяет всем условиям теорем 5 и 6,  $z(x, y) \in C^2(D)$ ,  $rt - s^2 \geq 0$  в  $\bar{D}$ , причем  $r, s, t$  одновременно обращаются в нуль только на множестве плоской меры нуль. Тогда при краевом условии

$$\zeta = 0 \quad \text{на } \Gamma - \sum_{k=1}^N \gamma_k,$$

где  $\Gamma = \Gamma_0 + \Gamma_1 + \dots + \Gamma_n$  — контуры области  $D$ ;  $\gamma_k \subset \Gamma_0$  ( $k = 1, \dots, N$ ) — проекции линий  $\sigma_k$  на плоскость  $\Pi$ , уравнение (2') имеет только нулевое решение в классе  $C^2(D) \cap C(\bar{D})$ .

**Замечание 2.** Теоремы 5, 6 и равенство (2) верны для трижды дифференцируемых векторов  $U$  и  $r$ . Но нетрудно видеть, что они также верны для  $U, r \in C^2$ . Это доказывается путем предельного перехода.

**Замечание 3.** Уравнение Чаплыгина и уравнение Трикоми являются частными случаями уравнения (2). Поэтому теорема 7 имеет место и для них.

3. Рассмотрим уравнение

$$y^{2m+1}\zeta_{xx} + \zeta_{yy} = 0, \quad m \geq 0, \quad (12)$$

в области  $\{0 \leq x \leq l, -a \leq y \leq b\}$ , где  $a, b, l > 0$ . Предполагаем, что

$$\zeta|_{y=0} = \zeta|_{y=+0}, \quad \zeta_y|_{y=0} = \zeta_y|_{y=+0}. \quad (13)$$

**Теорема 8.** При краевых условиях

$$\zeta|_{y=-a} = F(x), \quad \zeta|_{y=b} = \Phi(x), \quad \zeta(0, y) = \zeta(l, y),$$

где  $F(x), \Phi(x)$  непрерывны в  $[0, l]$  и имеют в нем ограниченные изменения, причем  $F(0) = F(l), \Phi(0) = \Phi(l)$ , уравнение (12) имеет единственное решение, если

$$I_{-\beta}(\lambda_k)J_{\beta}(\mu_k) + I_{\beta}(\lambda_k)J_{-\beta}(\mu_k) \neq 0, \quad (14)$$

где  $J_{\pm\beta}, I_{\pm\beta}$  — бесселевы функции первого и второго рода,  $\beta = \frac{1}{2m+3}$ ,

$$\lambda_k = \frac{2k\pi}{l} \frac{2}{2m+3} a^{\frac{2m+3}{2}}, \quad \mu_k = \frac{2k\pi}{l} \frac{2}{2m+3} b^{\frac{2m+3}{2}} \quad (k = 1, 2, \dots).$$

**Следствие.** Пусть  $S$  имеет вид  $z(x, y) = (m+1)(2m+3)x^2 + y^{2m+3} + c_1x + c_2y + c_3$  при  $0 \leq x \leq l, -a \leq y \leq b$ , где  $l, a, b > 0, m \geq 0$ ,  $c_i$  — произвольные постоянные. Если вертикальная компонента вектора смещения удовлетворяет условиям (13) и краевым условиям  $\zeta(x, -a) = \zeta(x, b) = 0, \zeta(0, y) = \zeta(l, y)$ , то поверхность  $S$  будет жесткой тогда и только тогда, когда (14) имеет место.

Заметим, что в нашем случае условия (13) совпадают с так называемыми «условиями сопряжения» ( $U^+ = U^-$  при  $y = 0$ ) в теории бесконечно малых изгибов.

В заключение выражаю благодарность акад. И. Н. Векуа, под руководством которого выполнена данная работа.

Поступило  
25 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Сунь Хэ-шэн, ДАН, 116, № 5 (1957). <sup>2</sup> Н. В. Ефимов, Усп. матем. наук, 3, в. 2, 47 (1948). <sup>3</sup> И. С. Березин, Матем. сборн., 24, 2 (1949). <sup>4</sup> М. Н. Grotter, Canad. J. Math., 6, № 4 (1954). <sup>5</sup> М. В. Келдыш, ДАН, 77, № 2 (1951). <sup>6</sup> К. Р. Grottemeyer, Math. Zs., 59, 258, 278 (1953). <sup>7</sup> Сунь Хэ-шэн, ДАН, 122, № 4 (1958).

И. В. СУХАРЕВСКИЙ

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ РЕШЕНИЙ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ  
ПРИ РАЗРЫВНОМ ВАРЬИРОВАНИИ ЯДРА

(Представлено академиком В. И. Смирновым 30 V 1958)

I. Постановка задачи. Рассмотрим уравнение Фредгольма

$$u(x) - \mu \int_0^1 K(x, s) u(s) ds = f(x), \quad (1)$$

у которого  $\mu = 1$  — собственное значение.

Пусть  $\varphi_1(x), \dots, \varphi_n(x)$  — собственные функции, соответствующие  $\mu = 1$ ,  $\psi_1(x), \dots, \psi_n(x)$  — собственные функции союзного ядра  $K(s, x)$  и, кроме того,

$$\int_0^1 f(x) \psi_j(x) dx = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, n).$$

Обозначим через  $M$  множество решений уравнения (1) при  $\mu = 1$ .

Основной вопрос, изучаемый в этой заметке, состоит в следующем. Положим в (1)  $\mu = 1$  и заменим интервал  $(0; 1)$  интервалом  $(\lambda; 1)$ ,  $0 < \lambda < 1$  (или, что равносильно, заменим  $K(x, s)$  разрывным ядром  $K_\lambda(x, s)$ , совпадающим с  $K(x, s)$  при  $\lambda < s < 1$  и равным нулю при  $0 < s < \lambda$ ). Будет ли, прежде всего, полученное таким образом интегральное уравнение

$$u_\lambda(x) - \int_\lambda^1 K(x, s) u_\lambda(s) ds = f(x) \quad (2)$$

однозначно разрешимым при любом достаточно малом  $\lambda$ ? Если на этот вопрос можно ответить положительно, то необходимо выяснить, существует ли  $\lim_{\lambda \rightarrow 0} u_\lambda(x)$ ; если  $\lim_{\lambda \rightarrow 0} u_\lambda(x) = u_0(x)$  существует, то входит ли  $u_0(x)$  в семейство решений  $M$ , и, наконец, какое именно характеристическое свойство выделяет  $u_0(x)$  из  $M$  \*. Кроме того (в п. III), мы рассматриваем разрывное варьирование ядра в окрестности прямой  $x = s$ .

II. Пусть  $\{\varphi_i\}_1^n$  и  $\{\psi_i\}_1^n$  ортонормированы:

$$\int_0^1 \varphi_i(x) \varphi_j(x) dx = \int_0^1 \psi_i(x) \psi_j(x) dx = \delta_{ij},$$

$$K(x, s) - \sum_{i=1}^n \psi_i(x) \varphi_i(s) = P(x, s), \\ (I - P)^{-1} = I + R,$$

\* Аналогичный вопрос в случае операторных уравнений с операторами, аналитически зависящими от параметра, рассмотрен в заметке автора (1).

де

$$Ph = \int_0^1 P(x, s) h(s) ds, \quad Rh = \int_0^1 R(x, s) h(s) ds.$$

Тогда можно показать, что интегральное уравнение (2) эквивалентно системе уравнений

$$\sum_{i=1}^n \gamma_i(\lambda) \int_0^\lambda \varphi_i(s) \Psi_j(s, \lambda) ds = - \int_0^\lambda F(s) \Psi_j(s, \lambda) ds \quad (3)$$

$$(u = 1, 2, \dots, n),$$

де

$$\gamma_i(\lambda) = \int_\lambda^1 \varphi_i(s) u_\lambda(s) ds,$$

$$F(s) = f(s) + \int_0^1 R(s, t) f(t) dt,$$

$$\Psi_j(s, \lambda) = \psi_j(s) + \int_0^\lambda R(t, s, \lambda) \psi_j(t) dt,$$

$R(t, s, \lambda)$  — резольвентное ядро, соответствующее уравнению

$$v(s) + \int_0^\lambda R(t, s) v(t) dt = h(s).$$

Дальнейший анализ опирается на следующие вспомогательные предложения.

**Лемма 1.** Пусть  $p_1(x), p_2(x), \dots, p_n(x)$  — система каких-либо функций,  $n-1$  раз непрерывно дифференцируемых в окрестности точки  $x=0$ . Положим

$$P_i(\lambda) = p_i(\lambda) + \int_0^\lambda R(\lambda, t, \lambda) p_i(t) dt,$$

$$Q_i(\lambda) = p_i(\lambda) + \int_0^\lambda R(t, \lambda, \lambda) p_i(t) dt$$

будем обозначать через  $W(x; \omega_1, \dots, \omega_n)$  вронскиан системы функций  $\omega_1(x), \dots, \omega_n(x)$  в точке  $x$ . Тогда

$$W(0; P_1, \dots, P_n) = W(0; Q_1, \dots, Q_n) = W(0; p_1, \dots, p_n).$$

( $\chi(x, s)$  предполагается достаточно гладким.)

**Лемма 2.** Пусть  $p_1(x), \dots, p_n(x); q_1(x), \dots, q_n(x)$  — две какие-либо системы функций,  $n-1$  раз непрерывно дифференцируемых в окрестности точки  $x=0$ . Тогда

$$\lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{1}{\lambda^{n^2}} \det \left\{ \int_0^\lambda p_i(x) q_j(x) dx \right\} =$$

$$= \frac{[1! 2! \dots (n-1)!]^3}{n! (n+1)! \dots (2n-1)!} W(0; p_1, \dots, p_n) W(0; q_1, \dots, q_n).$$

Основные результаты данной заметки можно сформулировать в виде следующих теорем.



Теорема 1. Если системы собственных функций  $\{\varphi_i\}_1^n$ ,  $\{\psi_i\}_1^n$  локально биортogonalизуемы вблизи  $x = 0$  (т. е. допускают биортogonalизацию в  $[0; \lambda]$  при всех достаточно малых  $\lambda$ ), то уравнение (2) при всех достаточно малых  $\lambda$  однозначно разрешимо. В частности, если функции  $\{\varphi_i\}_1^n$ ,  $\{\psi_i\}_1^n$   $n-1$  раз непрерывно дифференцируемы и если, кроме того,  $W(0; \varphi_1, \dots, \varphi_n) \neq 0$ ,  $W(0; \psi_1, \dots, \psi_n) \neq 0$ , то системы собственных функций локально биортogonalизуемы вблизи  $x = 0$  и, следовательно, при всех малых  $\lambda$  уравнение (2) однозначно разрешимо.

Теорема 2. Пусть  $f(x)$   $n-1$  раз непрерывно дифференцируема, а ядро  $K(x, s)$  имеет производные  $\frac{\partial^j K(x, s)}{\partial x^j}$ ,  $\frac{\partial^j K(x, s)}{\partial s^j}$  ( $j=1, 2, \dots, n-1$ ) непрерывные либо полярные по  $(x, s)$ . Если  $W(0; \varphi_1, \dots, \varphi_n) \neq 0$ ,  $W(0; \psi_1, \dots, \psi_n) \neq 0$ , то решение  $u_\lambda(x)$  уравнения (2) имеет при  $\lambda \rightarrow 0$  предел  $u_0(x) \in M$ , характеризуемый условиями

$$u_0(0) = u_0'(0) = \dots = u_0^{(n-1)}(0) = 0.$$

Теорема 2 содержит ряд ограничений, связанных с гладкостью ядра и функции  $f(x)$ . Если же интервал  $[0; 1]$  проварьировать одновременно вблизи достаточно большого числа точек  $c_j \in [0; 1]$  ( $j = 1, 2, \dots, m; m \geq n$ ), то эти ограничения можно на уравнение не налагать.

Пусть  $f(x)$  непрерывна, а ядро  $K(x, s)$  непрерывное либо полярное. Положим

$$e_\lambda = \sum_{k=1}^m [c_k - \lambda'_k, c_k + \lambda''_k], \quad E_\lambda = [0; 1] - e_\lambda,$$

где  $\lambda'_k, \lambda''_k$  — достаточно малые положительные числа, и рассмотрим уравнение

$$u_\lambda(x) - \int_{E_\lambda} K(x, s) u_\lambda(s) ds = f(x). \quad (4)$$

Введем в рассмотрение также матрицы

$$\Phi = \begin{pmatrix} \varphi_1(c_1) & \dots & \varphi_1(c_m) \\ \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(c_1) & \dots & \varphi_n(c_m) \end{pmatrix}, \quad \Psi = \begin{pmatrix} \psi_1(c_1) & \dots & \psi_n(c_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(c_m) & \dots & \psi_n(c_m) \end{pmatrix}.$$

Теорема 3. Если  $\det(\Phi\Psi) \neq 0$ , то уравнение (4) однозначно разрешимо при всех достаточно малых  $\lambda = \sum_{k=1}^m (\lambda'_k + \lambda''_k)$ . Если  $\lambda \rightarrow 0$  так, что все величины  $\lambda'_k + \lambda''_k$  одного и того же порядка, то существует  $\lim_{\lambda \rightarrow 0} u_\lambda(x) = u_0(x) \in M$ . Решение  $u_0(x)$  удовлетворяет условию

$$U\Psi = 0, \quad (5)$$

где  $U$  есть матрица-строка  $\{u_0(c_1), u_0(c_2), \dots, u_0(c_m)\}$ .

(Условие (5), очевидно, однозначно выделяет  $u_0(x)$  из  $n$ -параметрического множества решений  $M$ .)

Теорема 3 допускает очевидное обобщение на случай многомерных интегральных уравнений.

III. Пусть  $K(x, s)$  — полярное ядро:

$$K(x, s) = \frac{K_0(x, s)}{|x - s|^{1-\alpha}} \quad (0 < \alpha \leq 1),$$

$K_0(x, s)$  непрерывно в квадрате  $0 \leq x, s \leq 1$ . Функцию  $f(x)$  будем предполагать непрерывной в  $[0; 1]$ .

Положим

$$K(x, s, \lambda) = \begin{cases} K(x, s) & \text{при } 0 \leq x, s \leq 1, |x - s| > \lambda; \\ 0 & \text{при } 0 \leq x, s \leq 1, |x - s| < \lambda \end{cases}$$

и построим интегральное уравнение \*

$$v_\lambda(x) - \int_0^1 K(x, s, \lambda) v_\lambda(s) ds = f(x). \quad (6)$$

Теорема 4. Если

$$\det \left\{ \int_0^1 K(x, x) \varphi_i(x) \psi_j(x) dx \right\} \neq 0, \quad (7)$$

то существует

$$\lim v_\lambda(x) = v_0(x).$$

При этом  $v_0(x) \in M$  и

$$\int_0^1 K_0(x, x) v_0(x) \psi_j(x) dx = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, n). \quad (8)$$

Заметим, что в случае ядра  $K(x, s) = K(x, -s)$  (7) есть необходимое достаточное условие биортогонализуемости систем  $\{\varphi_i\}_1^n, \{\psi_i\}_1^n$  в интервале  $(0; 1)$ .

Харьковский политехнический институт  
им. В. И. Ленина

Поступило  
28 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. В. Сухаревский, ДАН, 118, № 3 (1958).

\*  $K(x, s)$  — ядро уравнения (1),  $f(x)$  — его правая часть.

О. С. ВОРОБЬЕВ

# ПРИБЛИЖЕННОЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ПЛОСКИХ СВЕРХЗВУКОВЫХ ТЕЧЕНИЙ ГАЗА

(Представлено академиком Л. И. Седовым 3 VI 1958)

## Интегрирование уравнений

1. Уравнения движения, описывающие сверхзвуковые течения сжимаемого газа, имеют вид <sup>(1)</sup>:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \lambda \partial \mu} = F(t) \left( \frac{\partial \varphi}{\partial \lambda} + \frac{\partial \varphi}{\partial \mu} \right), \quad \frac{\partial^2 \psi}{\partial \lambda \partial \mu} = -F(t) \left( \frac{\partial \psi}{\partial \lambda} + \frac{\partial \psi}{\partial \mu} \right), \quad (1,1)$$

где  $\psi$  и  $\varphi$  — соответственно, функция тока и потенциал скорости;  $\lambda$  и  $\mu$  — характеристические переменные, связанные с углом наклона скорости  $\theta$  и переменной  $t$  следующим образом:  $t - \theta = 2\lambda$ ,  $t + \theta = 2\mu$ .

Связь между переменной  $t$  и скоростью определяется из системы

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{\rho^2 K + 1}{V\bar{K}}, \quad \frac{1}{\rho v} = -V\bar{K} \frac{d}{dt} \left( \frac{1}{v} \right), \quad F(t) = \frac{1}{2} \frac{d}{dt} (\ln V\bar{K}), \quad (1,2)$$

где  $\rho$  — отношение плотности газа к плотности торможения;  $v$  — модуль скорости.

В случае адиабатического течения газа  $t = v(M)$ , где

$$v = \sqrt{\frac{\kappa+1}{\kappa-1}} \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{\kappa-1}{\kappa+1} (M^2 - 1)} - \operatorname{arctg} \sqrt{M^2 - 1}, \quad (1,3)$$

$$F = \frac{\kappa+1}{4} \frac{M^4}{(M^2 - 1)^{3/2}}. \quad (1,4)$$

Представим приближенно

$$F = \frac{k}{c - v}, \quad (1,5)$$

где  $k$  и  $c$  — произвольные постоянные.

Решение системы (1,1) с целым  $k$ , данное Дарбу, представляется в виде

$$\varphi = \frac{\partial^{2k-2}}{\partial \lambda^{k-1} \partial \mu^{k-1}} \left[ \frac{f_1(\lambda) + f_2(\mu)}{\lambda + \mu - c} \right]. \quad (1,6)$$

Приравнивая производные по  $v$  от обратных функций  $F$ , определенных соотношениями (1,4) и (1,5), при  $M \rightarrow \infty$  получим  $k = (\kappa + 1)/2(\kappa - 1)$ . При  $\kappa = 1,4$  и  $\kappa = 1,67$   $k$  равняется целым числам, соответственно, 3 и 2.

С. А. Христианович <sup>(2)</sup> предложил аппроксимировать решение системы (1,1) решением типа (1,6) с  $k = \pm 1$ . На рис. 1 приведен график точной функции  $F$  для  $\kappa = 1,4$  по (1,4) и нанесены точки, соответствующие приближенным значениям  $F$ , вычисленным по (1,5) для  $k = 3$ . Там же указаны аппроксимирующие кривые, выбранные С. А. Христиановичем <sup>(2)</sup> и Г. А. Домбровским <sup>(3)</sup>. Лучшее совпадение с точными значениями имеет место в случае аппроксимации по (1,5).



Путем выбора постоянной  $c$  аппроксимационная кривая может быть проведена таким образом, что она будет иметь или одну точку пересечения с точной кривой, или точку пересечения и касание при  $M \rightarrow \infty$ , или две точки пересечения, или одну точку касания при  $M = 4,57$ , или и одной общей точки.

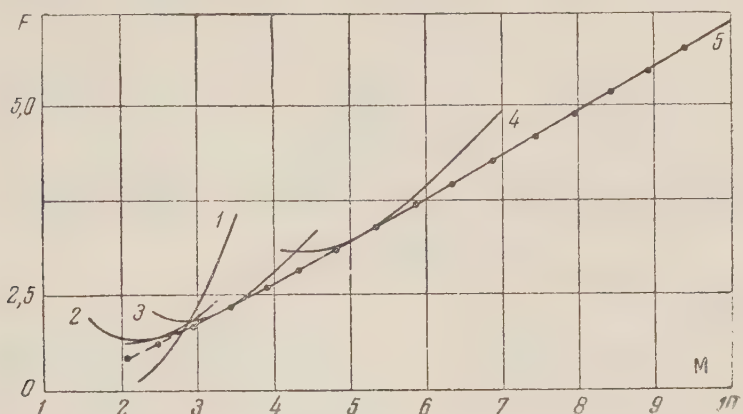


Рис. 1. 1 — по Христиановичу (2); 2, 3, 4 — по Домбровскому (3); 5 — точная зависимость; точки — предлагаемая аппроксимация

2. Интегрируем систему (1,3), используя, что  $F(t) = 3/(c-t)$ . Получаем

$$\frac{1}{\rho v} = -(c_1 y_1 + c_2 y_2); \quad (2,1)$$

$$\frac{1}{v} = -\frac{1}{A} (c_1 z_1 + c_2 z_2); \quad (2,2)$$

$$\sqrt{K} = \frac{A}{(c-t)^6}, \quad (2,3)$$

где  $\bar{v}$  — отношение скорости к критической скорости;  $A$ ,  $c_1$  и  $c_2$  — произвольные постоянные;  $y_1$ ,  $y_2$ ,  $z_1$  и  $z_2$  — функции аргумента  $\sigma = c-t$ :

$$y_1 = \frac{1}{\sigma^3} \left[ \left( 1 - \frac{3}{\sigma^2} \right) \sin \sigma + \frac{3}{\sigma} \cos \sigma \right], \quad y_2 = \frac{1}{\sigma^3} \left[ \left( 1 - \frac{3}{\sigma^2} \right) \cos \sigma - \frac{3}{\sigma} \sin \sigma \right],$$

$$z_1 = \sigma (15 - \sigma^2) \cos \sigma - (15 - 6\sigma^2) \sin \sigma, \quad z_2 = -\sigma (15 - \sigma^2) \sin \sigma - (15 - 6\sigma^2) \cos \sigma.$$

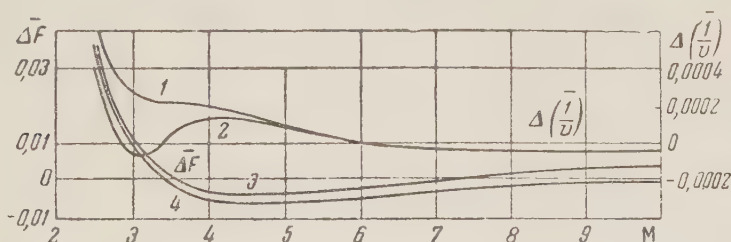


Рис. 2. 1 —  $c = 2,28$ ,  $A = 294$ ,  $c_1 = 8,0$ ,  $c_2 = 8,0$ ; 2 —  $c = 2,28$ ,  $A = 294$ ,  $c_1 = 8,5$ ,  $c_2 = 8,0$ ; 3 —  $c = 2,28$ ; 4 —  $c = 2,278$

Используя уравнение Бернулли и соотношения (1,2), легко получить выражение для давления:

$$p = p_* - \rho_0 \int_{t_*}^t \frac{v^2}{\sqrt{K}} dt. \quad (2,4)$$

Выбирая постоянные  $c$ ,  $A$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  и  $p_*$ , можно получить четвертый порядок касания аппроксимационной кривой  $p(\rho)$  с кривой адиабатического изменения давления.

Можно сделать более общее заключение: широкий класс выбранных нами функций  $F(t)$  с произвольной постоянной позволит построить функцию  $\rho(\rho)$  с четвертым порядком касания к адиабатической зависимости  $\rho$  от  $\rho$ .

От вида функции  $F(t)$  существенным образом будет зависеть общее решение системы (1,1) и, следовательно, если функция  $F(t)$  подобрана недостаточно близко к адиабатической, то полученное решение будет давать правильный результат лишь в узкой области изменения плотности.

На рис. 2 приведены относительные отклонения аппроксимирующей функции  $F$  от адиабатической при различных  $c$ . Там же даны относительные отклонения функций  $1/\bar{v}$  вычисленные по (2,1) и (2,2), от соответствующих функций адиабатического движения. Указанная аппроксимация дает весьма точный результат для всех чисел  $M$ , начиная с  $M = 2,5$ .

### Краевые задачи

Решение краевых задач проведем для случая  $\kappa = 1,4$ . В этом случае решение имеет вид

$$\varphi(\lambda, \mu) = \frac{2}{(\lambda + \mu - c)^3} \left\{ f_1''(\lambda) + f_2''(\mu) - \frac{6[f_1'(\lambda) + f_2'(\mu)]}{\lambda + \mu - c} + \frac{12[f_1(\lambda) + f_2(\mu)]}{(\lambda + \mu - c)^2} \right\}, \quad (3,0)$$

где  $f_1(\lambda)$  и  $f_2(\mu)$  — произвольные функции, определяемые из граничных условий.

3. Задача Гурса. Вдоль характеристики  $\lambda = \lambda_0$  и  $\mu = \mu_0$  заданы соответственно,  $\varphi = \varphi_1(\mu)$  и  $\varphi = \varphi_2(\lambda)$ . Будем считать, что  $\varphi_1(\mu_0) = \varphi_2(\lambda_0) = 0$ . Введем обозначения

$$\lambda^* = \lambda + \mu_0 - c, \quad \mu^* = \lambda_0 + \mu - c. \quad (3,1)$$

Тогда решение задачи Гурса можно записать следующим образом:

$$f_1(\lambda) = \frac{1}{2} \lambda^{*3} \int_{\lambda_0}^{\lambda} \int_{\lambda_0}^{\lambda} \varphi_2(\lambda) d\lambda d\lambda. \quad (3,2)$$

Разворот заданного потока около угловой точки получается как частный случай задачи Гурса, если одну из функций  $\varphi_1$  или  $\varphi_2$  положить равной нулю.

4. Задача Коши. Вдоль известной кривой

$$\lambda = \lambda_*(\mu) \text{ или } \mu = \mu_*(\lambda) \quad (4,1)$$

заданы

$$\varphi = \varphi_1(\lambda) = \varphi_2(\mu), \quad \psi = \psi_1(\lambda) = \psi_2(\mu). \quad (4,2)$$

Используя основные уравнения (1,1) и решение (3,0), получим, что

$$\begin{aligned} \frac{d^5 f_1}{d\lambda^5} = & 30\varphi_1(\lambda) + \frac{3}{2} \sigma_1 \left[ (\mu_*'^2 + 6\mu_*' + 15) \varphi_1'(\lambda) - 2\mu_*'^2 \sqrt{K(\sigma_1)} \psi_1'(\lambda) \right] + \\ & + \frac{3}{4} \sigma_1^2 \left\{ 2(\mu_*' + 3) \varphi_1''(\lambda) + 2\mu_*' \sqrt{K(\sigma_1)} \psi_1''(\lambda) + \mu_*'' [\varphi_1'(\lambda) + \sqrt{K(\sigma_1)} \psi_1'(\lambda)] \right\} + \\ & + \frac{\sigma_1^3}{4} \left[ \varphi_1'''(\lambda) - \sqrt{K(\sigma_1)} \psi_1'''(\lambda) \right], \end{aligned} \quad (4,3)$$

где  $\sigma_1 = \lambda + \mu_*(\lambda) - c$ .

Формула для  $d^5 f_2/d\mu^5$  получается из (4,3) заменой в правой части  $\varphi_1$  на  $\varphi_2$ ,  $\lambda$  на  $\mu$  и  $\sigma_1$  на  $\sigma_2 = \lambda_*(\mu) + \mu - c$ . В случае если начальные данные задаются вдоль линии  $\rho = \text{const}$  или прямолинейной стенки, функции  $f_1(\lambda)$  и  $f_2(\mu)$  выражаются через кратные интегралы от заданных функций  $\varphi_1(\lambda)$ ,  $\varphi_2(\mu)$ ,  $\psi_1(\lambda)$  и  $\psi_2(\mu)$  в первом случае и  $\varphi_1(\lambda)$  и  $\varphi_2(\mu)$  — во втором.

5. Задача с заданными условиями на характеристике и свободной поверхности. Вдоль свободной поверхности  $\sigma = \lambda + \mu - c$  принимает постоянное значение, равное  $\sigma_1$ . Кроме того, вдоль нее  $\psi = 0$ . Вдоль характеристики  $\lambda = \lambda_0$  задана функция

$$\varphi = \varphi_1(\mu). \quad (5,1)$$

В точке пересечения характеристики со свободной поверхностью  $\lambda = \lambda_0$ ,  $\mu = \mu_0$  будем считать, что  $\varphi_1(\mu_0) = 0$ .

Поставленная задача решается с помощью функций

$$\begin{aligned} f_1(\lambda) &= c_1(\lambda) e^{r\lambda} + e^{\alpha\lambda} [\cos(\beta\lambda) c_2(\lambda) + \sin(\beta\lambda) c_3(\lambda)], \\ f_2(\mu) &= \frac{1}{2} (\lambda_0 + \mu - c)^3 \iint_{\mu_0}^{\mu} \varphi_1(\mu) d\mu d\mu, \end{aligned} \quad (5,2)$$

де

$$c_1(\lambda) = A\beta \int_{\lambda_0}^{\lambda} e^{-r\lambda} F(\lambda) d\lambda,$$

$$c_2(\lambda) = -A \int_{\lambda_0}^{\lambda} e^{-\alpha\lambda} [(\alpha - r) \sin(\beta\lambda) + \beta \cos(\beta\lambda)] F(\lambda) d\lambda,$$

$$c_3(\lambda) = A \int_{\lambda_0}^{\lambda} e^{-\alpha\lambda} [(\alpha - r) \cos(\beta\lambda) - \beta \sin(\beta\lambda)] F(\lambda) d\lambda,$$

$$F(\lambda) = -f_2'''(\nu_0 - \lambda) + \frac{12}{\sigma_1} f_2''(\nu_0 - \lambda) - \frac{60}{\sigma_1^2} f_2'(\nu_0 - \lambda) + \frac{120}{\sigma_1^3} f_2(\nu_0 - \lambda),$$

$$A = \frac{\sigma_1^3}{12V^{15}}, \quad \nu_0 = \lambda_0 + \mu_0, \quad r = \frac{12}{\sigma_1} - 2\alpha,$$

$$\alpha = \frac{1}{2\sigma_1} \left\{ 8 - \sqrt[3]{4 \left[ \sqrt[3]{V^5 + 1} - \sqrt[3]{V^5 - 1} \right]} \right\},$$

$$\beta = \frac{V^3}{2\sigma_1} \sqrt[3]{4 \left[ \sqrt[3]{V^5 + 1} + \sqrt[3]{V^5 - 1} \right]}.$$

6. Задача с заданными условиями на характеристике и прямолинейной стенке. Вдоль прямолинейной стенки  $\theta = \text{const}$ . Будем считать, что стенка расположена так, что  $\theta = 0$ . Тогда вдоль стенки  $\lambda = \mu$ . Вдоль характеристики  $\lambda = \lambda_0$  задана функция

$$\varphi = \varphi_1(\mu). \quad (6,1)$$

Тогда задача решается с помощью функций

$$\begin{aligned} f_1(\lambda) &= (2\lambda - c)^4 c_1(\lambda) + (2\lambda - c)^2 c_2(\lambda) + c_3(\lambda), \\ f_2(\mu) &= \frac{1}{2} (\lambda_0 + \mu - c)^3 \iint_{\mu_0}^{\mu} \varphi_1(\mu) d\mu d\mu, \end{aligned} \quad (6,2)$$

де

$$c_1(\lambda) = \frac{1}{4} \int_{\lambda_0}^{\lambda} (2\lambda - c)^{-2} F(\lambda) d\lambda, \quad c_2(\lambda) = -\frac{1}{2} \int_{\lambda_0}^{\lambda} F(\lambda) d\lambda,$$

$$c_3(\lambda) = \frac{1}{4} \int_{\lambda_0}^{\lambda} (2\lambda - c)^2 F(\lambda) d\lambda,$$

$$F(\lambda) = f_2'''(\lambda) - \frac{6}{2\lambda - c} f_2''(\lambda) + \frac{12}{(2\lambda - c)^2} f_2'(\lambda).$$

Поступило  
16 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Л. И. Седов, Плоские задачи гидродинамики и аэродинамики, 1950. <sup>2</sup> С. А. Кристьянович, Прикл. матем. и мех., 11, 2 (1947). <sup>3</sup> Г. А. Домбровский, Борн. статей № 11, Теоретическая гидромеханика, под ред. Л. И. Седова, 1953. <sup>4</sup> Г. А. Домбровский, Сборн. статей № 12, Теоретическая гидромеханика, под ред. Л. И. Седова, 1954.



Ю. Д. ШМЫГЛЕВСКИЙ

# О НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ОСЕСИММЕТРИЧНЫХ СВЕРХЗВУКОВЫХ ТЕЧЕНИЙ ГАЗА

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 3 VI 1958)

Рассмотрим сверхзвуковые осесимметричные течения газа, определяемые заданной характеристикой первого семейства  $AC$  и образующей  $AB$  обтекаемого тела вращения (рис. 1). Пусть газ движется от точки  $A$  к точке  $B$ . Такие течения газа подчиняются канонической системе уравнений <sup>(1)</sup>

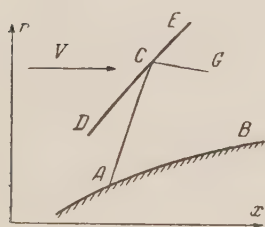


Рис. 1

$$r_{\eta} = \operatorname{tg}(\vartheta + \alpha) x_{\eta}, \quad r_{\xi} = \operatorname{tg}(\vartheta - \alpha) x_{\xi},$$

$$\vartheta_{\eta} - f_{\eta} + \frac{\sin \vartheta \sin \alpha}{\sin(\vartheta + \alpha)} \frac{r_{\eta}}{r} - \sin 2\alpha \cdot \varphi_{\eta} = 0, \quad (1)$$

$$\vartheta_{\xi} + f_{\xi} - \frac{\sin \vartheta \sin \alpha}{\sin(\vartheta - \alpha)} \frac{r_{\xi}}{r} + \sin 2\alpha \cdot \varphi_{\xi} = 0,$$

где  $\xi, \eta$  — характеристические переменные, построенные соответственно вдоль характеристик первого и второго семейства;  $x, r$  — декартовы координаты в меридиональной плоскости течения;  $\alpha$  — угол Маха;  $\vartheta$  — угол наклона скорости к оси потока;  $f$  — функция от  $\alpha$ , причем  $df = -\frac{1 + \cos 2\alpha}{x - \cos 2\alpha} d\alpha$ ;  $\kappa$  — показатель адиабаты;  $\varphi = \frac{\ln p - \kappa \ln \rho}{2\kappa(\kappa - 1)}$  — энтропийная функция, зависящая только от функции тока  $\psi$ ;  $p$  — давление газа;  $\rho$  — плотность. Функция тока определяется соотношением  $d\psi = \frac{\omega}{\sin \alpha}$

$\times (\cos \vartheta dr - \sin \vartheta dx)$ , где  $\omega = \sqrt{\frac{\kappa + 1}{2}} \rho_0 r \left( \frac{1 - \cos 2\alpha}{\kappa - \cos 2\alpha} \right)^{\frac{1}{2} \frac{\kappa + 1}{\kappa - 1}}$ ;  $\rho_0$  — плотность адиабатически заторможенного газа.

Вычислим производную  $\bar{f} = df/ds$  вдоль произвольной характеристики второго семейства в точке ее пересечения с  $AC$ , где  $s$  — расстояние вдоль линии  $\eta = \text{const}$ . Пусть  $s$  увеличивается при движении вниз по потоку. Символ  $d/ds$  будет иметь тот же смысл и в дальнейшем. Имеем

$$\bar{f} = \frac{f_{\xi}}{r_{\xi}} \sin(\vartheta - \alpha).$$

Найдем частную производную от  $\bar{f}$  по  $\eta$

$$\bar{f}_{\eta} = \frac{f_{\xi\eta}}{r_{\xi}} \sin(\vartheta - \alpha) - \frac{f_{\xi} r_{\xi\eta}}{r_{\xi}^2} \sin(\vartheta - \alpha) + \frac{f_{\xi}}{r_{\xi}} \cos(\vartheta - \alpha) \cdot (\vartheta_{\eta} - \alpha_{\eta}). \quad (2)$$

Выражения для  $f_{\xi\eta}$  и  $r_{\xi\eta}$ , входящие в последнее равенство, находятся из системы уравнений (1). Подставляя эти выражения в (2) и определяя так, что  $\eta = \psi$  на характеристике  $AC$ , получим

$$\bar{f}_{\eta} = -\Phi_1 \bar{f}^2 - \Phi_2 \bar{f} - \Phi_3, \quad (3)$$

где

$$\begin{aligned}\Phi_1 &= \frac{\kappa + 1}{\omega \sin 2\alpha (1 + \cos 2\alpha)}, \\ \Phi_2 &= \frac{\kappa + 1}{1 + \cos 2\alpha} f_\eta - (2 + \kappa - 2 \cos 2\alpha) \frac{d\varphi}{d\psi} - \frac{3 \sin \vartheta \cos \alpha - \cos \vartheta \sin \alpha}{2\omega r}, \\ \Phi_3 &= \frac{\sin^2 \vartheta \sin 2\alpha}{\omega r^2} - \frac{\sin(\vartheta + \alpha)}{2r} f_\eta + \omega \sin 2\alpha \left[ 2 \sin^2 \alpha \left( \frac{d\varphi}{d\psi} \right)^2 - \frac{d^2\varphi}{d\psi^2} \right] - \\ &\quad - \left[ \frac{\sin(\vartheta + \alpha) \sin 2\alpha}{r} + \omega(\kappa + 1 + \cos 2\alpha) f_\eta \right] \frac{d\varphi}{d\psi}.\end{aligned}$$

Обозначим производную  $ds/df$  вдоль линии  $\eta = \text{const}$  через  $\gamma$ . Имея в виду, что  $\bar{f} = 1/\gamma$ , из (3) найдем уравнение для  $\gamma$

$$\frac{d\gamma}{d\eta} = \Phi_1 + \Phi_2\gamma + \Phi_3\gamma^2, \quad (4)$$

где через  $d/d\eta$  обозначена полная производная вдоль характеристики первого семейства.

Установим граничное условие для функции  $\gamma$  в точке  $A$ . Пусть уравнением образующей  $AB$  является  $r = F(x)$  (угол касательной к  $AB$  совпадает с углом  $\vartheta$ ).

Из равенств для полных производных вдоль  $AB$  (определяя  $\xi$  так, что  $\xi = x$  на  $AB$ ) получим в точке  $A$

$$x_\xi + x_\eta \frac{d\eta}{d\xi} = 1, \quad r_\xi + r_\eta \frac{d\eta}{d\xi} = F', \quad \vartheta_\xi + \vartheta_\eta \frac{d\eta}{d\xi} = F'' \cos^2 \vartheta.$$

Присоединяя к последним равенствам уравнения (1) и производя вычисления, получим граничное условие при  $\eta = \psi_A$

$$\gamma = S\Re, \quad (5)$$

где

$$S = \frac{1}{\Re \omega (f_\eta + 2 \sin 2\alpha d\varphi/d\psi) - 2 \cos \alpha},$$

$\Re$  — радиус кривизны образующей  $AB$  в точке  $A$  при стремлении к точке  $A$  со стороны точки  $B$ .

Определим теперь характер зависимости  $\gamma$  от  $\Re$ . Для этого проварируем уравнение (4) и граничное условие (5) по  $\Re$ , имея в виду, что в равенствах (4) и (5) от  $\Re$  зависит только величина  $\gamma$ . Получим, что  $\delta\gamma$  определяется дифференциальным уравнением

$$\frac{d\delta\gamma}{d\eta} = (\Phi_2 + 2\Phi_3\gamma) \delta\gamma$$

и граничным условием при  $\eta = \psi_A$

$$\delta\gamma = -2S^2 \cos \alpha \cdot \delta\Re.$$

Интегрирование дает

$$\delta\gamma = - \left[ 2S_A^2 \cos \alpha_A \exp \int_{\eta=\psi_A}^{\eta} (\Phi_2 + 2\Phi_3\gamma) d\eta \right] \delta\Re.$$

В дальнейшем будем предполагать, что функции  $f_\eta$ ,  $f_\eta d\varphi/d\psi$ ,  $(d\varphi/d\psi)^2$ ,  $d^2\varphi/d\psi^2$  интегрируемы на  $AC$ .

При  $r > 0$ ,  $0 < \alpha < \pi/2$  можем заключить, что  $\delta\gamma < 0$  при  $\delta\Re > 0$  или что  $\delta d\alpha/ds < 0$  при  $\delta\Re > 0$ . Последнее уравнение системы (1) показывает,

что и  $\delta d\vartheta/ds < 0$  при  $\delta\Re > 0$ . Таким образом, справедливо следующее свойство.

Свойство 1. При осесимметричном сверхзвуковом обтекании тела вращения увеличение радиуса кривизны  $\Re$  образующей  $AB$  этого тела в точке  $A$  приводит к уменьшению производных  $d\alpha/ds$  и  $d\vartheta/ds$  на заданной характеристике  $AC$  (с учетом знаков).

Из свойства 1 вытекает, что при кривизне  $AB$  в точке  $A$ , равной  $-\infty$ , производные  $d\alpha/ds$  и  $d\vartheta/ds$  имеют минимальные значения.

Пусть далее характеристика  $AC$  пересекается с ударной волной  $DE$  в точке  $C$ , а до ударной волны имеет место равномерный поток газа со скоростью, равной  $V$  (скорость отнесена к критической скорости течения). Величины  $\alpha, \vartheta, p, \rho$  за ударной волной при фиксированной величине  $V$  определяются из известных соотношений  $\alpha = A(\sigma)$ ,  $\vartheta = \Theta(\sigma)$ ,  $p = P(\sigma)$ ,  $\rho = R(\sigma)$ , где  $\sigma$  — угол наклона ударной волны к оси потока.

Производная  $d\vartheta/ds$ , взятая вдоль характеристики  $CG$  в точке  $C$ , равна

$$\frac{d\vartheta}{ds} = \frac{\sin \vartheta \sin^2 \alpha \cos(\sigma - \vartheta)}{r \sin(\vartheta + \alpha - \sigma)} + \frac{1}{\Re_b} \frac{\sin 2\alpha}{\sin(\vartheta + \alpha - \sigma)} \left[ \frac{1}{2} \frac{d\Theta}{d\sigma} + \frac{2(\kappa - \cos 2\alpha)}{(\kappa + 1)^2} \left( 1 - \frac{\kappa - 1}{\kappa + 1} V^2 \cos^2 \sigma \right) \operatorname{ctg} \sigma \operatorname{ctg} \alpha \right], \quad (6)$$

где  $\Re_b$  — радиус кривизны линии ударной волны  $CE$  в точке  $C$ .

Если скорость газа, прошедшего через ударную волну конечной интенсивности, остается сверхзвуковой, то на ударной волне, в частности в точке  $C$ , выполняются известные неравенства

$$0 < \alpha < \frac{\pi}{2}, \quad \sigma < \vartheta + \alpha, \quad \sigma < \frac{\pi}{2}, \quad \frac{d\Theta}{d\sigma} > 0.$$

Из этих неравенств следует, что выражение, стоящее множителем при  $1/\Re_b$  в формуле (6), положительно, а уменьшение  $d\vartheta/ds$  приводит к увеличению  $\Re_b$ . Отсюда и из свойства 1 в свою очередь вытекает:

Свойство 2. При осесимметричном сверхзвуковом обтекании тела вращения увеличение радиуса кривизны  $\Re$  образующей  $AB$  тела вращения в точке  $A$  приводит к увеличению радиуса кривизны  $\Re_b$  линии ударной волны  $CE$  в точке  $C$ , если точки  $A$  и  $C$  соединены характеристикой первого семейства.

Свойство 2 позволяет заключить, что при кривизне  $AB$  в точке  $A$ , равной  $-\infty$ , кривизна линии ударной волны  $CE$  в точке  $C$  является минимальной.

Вычислительный центр  
Академии наук СССР

Поступило  
24 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. А. Д о р о д н и ц ы н, Сборн. теоретических работ по аэродинамике, М., 1957, стр. 77.



А. А. ВАРФОЛОМЕЕВ, Д. И. ГОЛЕНКО и И. А. СВЕТЛОЛОБОВ

# ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ КАСКАДОВ В ФОТОЭМУЛЬСИИ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ СРЕДЫ НА ПРОЦЕССЫ ИЗЛУЧЕНИЯ

(Представлено академиком И. В. Курчатовым 29 V 1958)

В данной работе приводятся результаты расчетов методом Монте-Карло электромагнитных каскадов на расстоянии до 1,5 радиационных единиц, образуемых электронами с начальной энергией  $10^{11}$  и  $10^{12}$  эв. Расчеты производились с учетом действительных не асимптотических сечений элементарных электромагнитных процессов (как функций энергии частиц). Проведено два варианта расчетов. В одном варианте использовались лишь соотношения Бете и Гайтлера для элементарных процессов, в другом для учета влияния среды на процессы излучения электронов высокой энергии использовались формулы из работы А. Б. Мигдала <sup>(1)</sup>. Условия расчета выбирались в соответствии с экспериментальными особенностями метода фотоэмульсий. При постановке задачи были приняты во внимание следующие соображения.

Представляет интерес проверить экспериментально наличие эффектов влияния среды на процессы тормозного излучения при высоких энергиях излучающих частиц. Согласно работам <sup>(2,3)</sup> вероятность излучения мягких квантов электроном высокой энергии должна быть меньше, чем дают результаты обычной теории Бете и Гайтлера, вследствие влияния многократного рассеяния электронов <sup>(2)</sup> и вследствие поляризации среды <sup>(3)</sup>. Детальные формулы, учитывающие оба эти эффекта, были получены Мигдалом <sup>(1)</sup>. Эффекты должны сказываться тем сильнее, чем выше энергия электрона и чем ниже энергия излучаемого кванта.

Наличие этих эффектов можно в принципе проверить по энергетическим спектрам электронов в электронно-фотонных ливнях высокой энергии в космических лучах. С помощью больших стопок фотоэмульсионных слоев, облученных на больших высотах, с достаточной эффективностью регистрируются электронно-фотонные ливни с энергией  $10^{11}$ — $10^{12}$  эв на расстоянии несколько радиационных длин. При этом можно с большой точностью восстановить пространственную картину ливня и провести измерения энергетического спектра вторичных электронов (пар) в области  $10^6$ — $5 \cdot 10^9$  эв о многократному рассеянию. Произведенные оценки показывают, что для

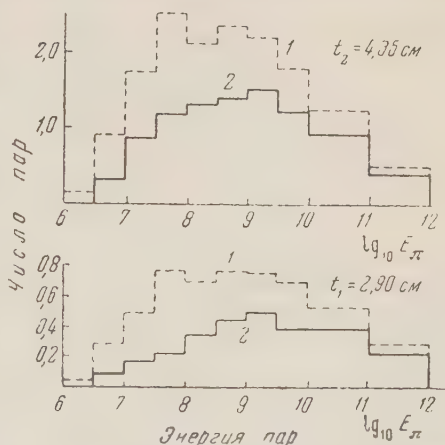


Рис. 1. Дифференциальный энергетический спектр электронно-позитронных пар, образуемых в фотоэмульсии на глубинах соответственно вплоть до  $t_1$  и  $t_2$ . Начальная энергия первичного электрона  $E_0 = 10^{12}$  эв. 1 — расчет по Бете и Гайтлеру; 2 — расчет с учетом формул Мигдала

обнаружения рассматриваемых эффектов при имеющихся экспериментальных возможностях имеет смысл исследовать электронно-фотонные ливни с начальной энергией  $10^{11}$ – $10^{12}$  эв в начале их развития на глубине до  $1$ – $1,5$  радиационных длин. Таким образом, желательно иметь теоретически ожидаемые спектры ливневых частиц, справедливые в области небольших энергий этих частиц и на малых глубинах. Последнее условие требует правильного учета сечений элементарных процессов. Использование асимптотических значений сечений, как это делается в обычных каскадных теориях, становится несправедливым на столь малых глубинах для рассматриваемых энергий вторичных частиц. Кроме того, для учета влияния среды необходимо использование правильных значений сечений тормозного излучения. Этим и определяется выбор метода расчета Монте-Карло.

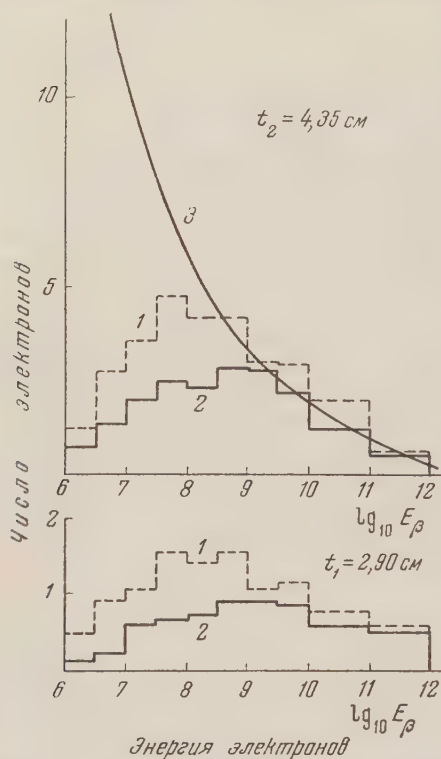


Рис. 2. Дифференциальный энергетический спектр вторичных электронов (позитронов), достигающих глубины соответственно  $t_1$  и  $t_2$ . Начальная энергия первичного электрона  $E_0 = 10^{12}$  эв. Гистограмма 1 — расчет по Бете и Гайтлеру; гистограмма 2 — расчет с учетом формул Мигдала; кривая 3 — расчет Арли

состава эмульсий Илфорд G-5. (За радиационную единицу длины принималась величина  $t_0 = 2,90$  см.) Пространственное распределение частиц не учитывалось. Задача считалась одномерной. Результирующие данные отнесены к двум значениям глубины  $t$  (расстояния от начала пути первичного электрона):  $t_1 = 1,0 t_0$  и  $t_2 = 1,5 t_0$ . Все расчеты проводились на электронно-вычислительной машине. В среднем на каждый из двух вариантов при одном значении первичной энергии сосчитано по 100 деревьев.

В результате для каждого из вариантов получены следующие данные:

1) Энергетические спектры электронно-позитронных пар, образуемых на глубинах вплоть до  $t_1$  и  $t_2$  соответственно для начальной энергии  $10^{12}$  эв (рис. 1) и  $10^{11}$  эв (табл. 1).

2) Энергетические спектры электронов, достигающих глубин соответственно  $t_1$  и  $t_2$  при начальной энергии  $10^{12}$  эв (рис. 2) и  $10^{11}$  эв (табл. 1).

3) Некоторые данные, позволяющие судить о флуктуациях результатов и зависимости флуктуаций от рассматриваемой глубины  $t$ , начальной энергии, энергетического интервала вторичных частиц.

Как видно из рис. 1, при начальной энергии  $E_0 = 10^{12}$  эв число пар с энергиями  $\leq 10^9$  эв уменьшается за счет влияния среды в  $\sim 2,5$  раза на глу-

Таблица 1

Дифференциальные энергетические спектры электронов и пар в ливне, вызываемом первичным электроном с энергией  $10^{11}$  эв

Интервал энергии, эв	Число пар				Число электронов			
	$t_1$ , Б.—Г.	$t_1$ , М.	$t_2$ , Б.—Г.	$t_2$ , М.	$t_1$ , Б.—Г.	$t_1$ , М.	$t_2$ , Б.—Г.	$t_2$ , М.
$10^6$ — $3 \cdot 10^6$	0,030	0,012	0,129	0,084	0,307	0,120	0,950	0,614
$3 \cdot 10^6$ — $5 \cdot 10^6$	0,040	0,012	0,099	0,145	0,228	0,145	0,594	0,385
$5 \cdot 10^6$ — $10^7$	0,109	0,096	0,525	0,313	0,466	0,398	1,287	0,927
$10^7$ — $3 \cdot 10^7$	0,416	0,313	1,238	1,048	0,930	0,771	2,742	2,180
$3 \cdot 10^7$ — $10^8$	0,594	0,602	1,881	1,590	1,158	1,012	3,238	2,746
$10^8$ — $3 \cdot 10^8$	0,594	0,422	1,871	1,301	1,020	1,00	2,881	2,277
$3 \cdot 10^8$ — $10^9$	0,505	0,639	1,416	1,518	1,069	1,036	2,188	2,337
$10^9$ — $3 \cdot 10^9$	0,643	0,446	1,198	1,024	0,792	0,807	1,456	1,903
$3 \cdot 10^9$ — $10^{10}$	0,396	0,400	1,078	1,014	0,722	0,699	1,554	1,349
$10^{10}$ — $10^{11}$	0,545	0,518	0,991	0,939	1,129	1,156	1,198	1,120

бине  $t_1 = 1,0 t_0$  и почти в 2 раза на глубине  $t_2 = 1,5 t_0$ . При  $E_0 = 10^{11}$  эв (табл. 1) число пар с энергиями  $\leq 3 \cdot 10^8$  эв уменьшается примерно на 20 %. Различие в спектрах электронов несколько меньше. Отсюда видно, что выгоднее измерять спектры электронно-позитронных пар.

На рис. 3 показаны распределения деревьев по числу всех электронов при энергии  $E_0 = 10^{12}$  эв. Видно, что относительные флуктуации больше при учете влияния среды (М.).

Полученные результаты показывают, что исследование всего нескольких ливней с энергией  $10^{12}$  эв уже позволит сделать определенные суждения о наличии рассматриваемых эффектов. Ливней с энергией  $10^{11}$  эв для той же цели понадобилось бы в несколько раз больше.

Хотя расчеты проведены для конкретной среды — фотозмусьии, полученные результаты могут быть с некоторыми допущениями использованы для других сред. Во всяком случае, они окажутся полезными там, где не оправдано использование асимптотических формул Бете и Гайтлера для элементарных процессов, что делается во всех существующих каскадных теориях. Из аналитических методов расчета на малых глубинах наиболее справедливым является метод последовательных приближений. На рис. 2 показаны для сравнения дифференциальный спектр электронов, полученный нами (в виде гистограмм), и кривая Арли<sup>(4)</sup> для того же спектра, полученная методом последовательных приближений. В мягкой области видно существенное различие.

В заключение авторы выражают искреннюю благодарность И. И. Гуревичу за интерес к работе и обсуждение результатов и И. П. Лаврушкину за помощь в оформлении результатов.

Поступило  
15 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Б. Мигдал, Phys. Rev., 103, 1811 (1956); ЖЭТФ, 32, 633 (1957). <sup>2</sup> Л. Д. Ландау, И. Я. Померанчук, ДАН, 92, 535, 735 (1953). <sup>3</sup> М. Л. Тер-Микаелян, ДАН, 94, 1033 (1954). <sup>4</sup> N. Arley, Proc. Roy. Soc., A, 168, 519 (1938).

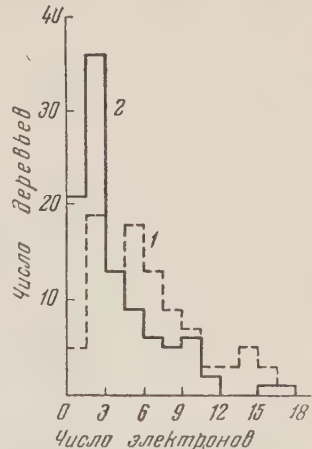


Рис. 3. Распределение деревьев по числу всех электронов с энергией  $\geq 1,0 \cdot 10^6$  эв, достигающих глубины  $t_1$ . Начальная энергия первичного электрона  $E_0 = 10^{12}$  эв. 1 — расчет по Бете и Гайтлеру; 2 — расчет с учетом формул Мигдала



Член-корреспондент АН СССР С. Н. ВЕРНОВ, В. Ф. ТУЛИНОВ и А. Н. ЧАРАХЧЬЯН

## 27-ДНЕВНЫЕ ВАРИАЦИИ ИНТЕНСИВНОСТИ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ В СТРАТОСФЕРЕ

Опытами, проведенными на уровне моря и на высотах гор, установлено существование 27-дневных вариаций космических лучей<sup>(1, 2)</sup>, связанных с вращением Солнца вокруг своей оси. В работах<sup>(3)</sup> по материалам Института Карнеги было показано, что 27-дневная вариация интенсивности космических лучей заметно выражена в годы максимума солнечной активности и слабо выражена в годы минимума солнечной активности.

Исследование вариаций 27-дневной периодичности по данным измерений на небольших высотах является сложной задачей. В этом случае вариации в значительной степени маскируются различного рода метеорологическими эффектами. Неточный учет поправок, связанных с изменениями температуры и давления атмосферы, приводит к погрешностям, соизмеримым с вариациями космических лучей внеатмосферного происхождения. Более непосредственные данные о вариациях первичных космических лучей можно получить в опытах на больших высотах, где эти вариации имеют в основном внеатмосферное происхождение.

Нами была произведена большая серия измерений интенсивности космических лучей в стратосфере с помощью шаров-зондов. Эти измерения, являющиеся частью программы МГГ, были начаты регулярно с 1 июля 1957 г. на двух геомагнитных широтах: 1) около Москвы ( $\lambda = 51^\circ$ , ст. Долгопрудная, Научная станция Физического института АН СССР) и 2) в районе Мурманска ( $\lambda = 64^\circ$ , ст. Лопарская, Северная научная станция АН СССР). На обеих широтах приборы выпускались, как правило, в одно и то же время суток (в основном в 9 или 10 час. по московскому времени).

В данной статье будут приведены некоторые результаты измерений на широте  $51^\circ$  с 1 июля 1957 г. по 1 февраля 1958 г. и на широте  $64^\circ$  с 1 июля 1957 г. по 1 октября 1957 г. с помощью радиозонда РК-1.

В посылаемом в стратосферу радиозонде РК-1 помещался тонкостенный самогасящийся счетчик заряженных частиц типа СТС-6, импульсы от которого определенным образом формировались и затем поступали на радиопередатчик. Каждый разряд в счетчике, передаваемый радиопередатчиком, регистрировался на земле с помощью аппаратуры, состоящей из радиоприемника, соединенного с пересчетной схемой и механическим нумератором. Показания механического нумератора фиксировались через каждую минуту.

Высота измерялась с помощью барографа. В моменты прохождения стрелки барографа по контактам наступали короткие паузы в передаче сигналов. С помощью фиксации этих перерывов в передаче сигналов получались данные о высоте нахождения прибора. Полетный вес радиозонда РК-1, включая питание, рассчитанное на 6—8 час. работы, равен 2,2 кг.

Градуировка счетчиков производилась путем измерения числа импульсов, вызываемых радиоактивным препаратом. Измерения проводились со

статистической точностью 0,4%. На основании этой градуировки в конечные результаты измерений в стратосфере были внесены поправки, учитывающие различие в эффективности счетчиков.

Применяемые в работе счетчики СТС-6 в максимуме интенсивности космического излучения регистрировали в среднем около 2000 имп/мин, что дает статистическую точность измерений за 1 мин. 2%. Очевидно, что наибольшая точность в определении вариаций космических лучей в стратосфере может быть получена из данных, относящихся к максимуму кривой интенсивности, так как в этом случае нет высоких требований к точности определения высоты и можно усреднять результаты за относительно большее время наблюдения. В наших измерениях это время было равно 10—12 мин. Следовательно, статистическая точность измерений интенсивности космических лучей в максимуме для каждого полета была  $\sim 0,8\%$ .

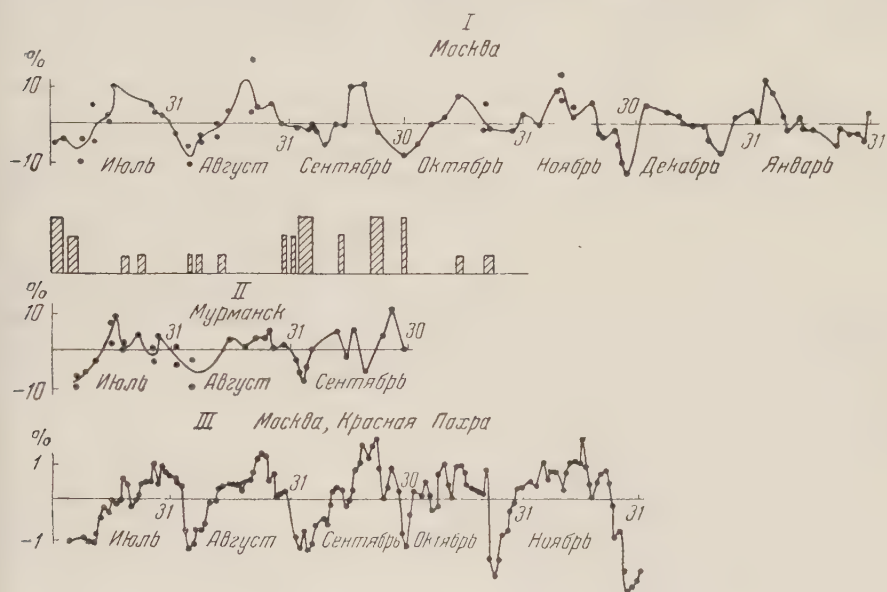


Рис. 1

Ниже излагаются результаты, относящиеся к максимуму кривой интенсивности в интервале давлений 50—90 г/см<sup>2</sup>. Полученные результаты приведены на рис. 1, где кривая I относится к измерениям на широте 51°, кривая II — к измерениям на широте 64°. По оси ординат отложено отклонение, выраженное в процентах по отношению к средней. Кривая III на рис. 1, для уровня моря (Москва, Красная Пахра), показывает результаты измерений ионизирующей компоненты с помощью сферической ионизационной камеры НИИЗМИР (<sup>4</sup>). Столбиками на рисунке отмечены дни магнитных бурь. Их ширина соответствует продолжительности бури в днях, а высота — интенсивности магнитной бури: наибольшая высота столбика соответствует очень большой магнитной буре, средняя высота — большой и малая — умеренной магнитной буре.

Изображенные на рис. 1 данные показывают на периодичность в вариации интенсивности космических лучей в стратосфере на обеих широтах. На рис. 1 также видно наличие корреляции фазы волны в стратосфере и на уровне моря. Однако амплитуда волны в стратосфере в 8—10 раз больше амплитуды волны на уровне моря. Последнее означает, что исследуемые нами вариации вызываются в большей степени первичными космическими частицами малых энергий. Из данных о магнитных бурях следует, что не в каждом случае имеется связь между вариациями интенсивности космического излучения и наличием магнитных бурь.

Представляет большой интерес нахождение периода повторяемости изучаемых нами вариаций космического излучения. Как видно из рис. 1, за время измерения общей продолжительностью 212 дней (на широте  $51^\circ$  можно отметить 15 полупериодов. Если принять, что из-за неопределенности

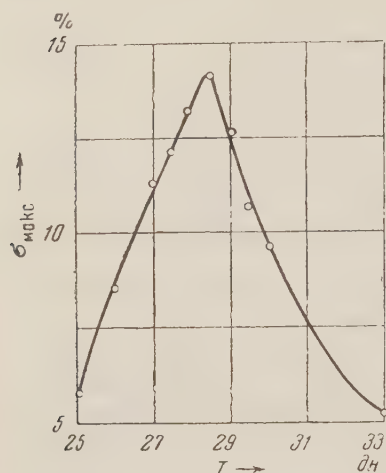


Рис. 2

Очевидно, при явлениях периодичности зависимость  $\sigma$  от  $T$  будет давать кривую с максимумом, который будет находиться вблизи истинного периода. Получающаяся по нашим данным зависимость  $\sigma_{\text{макс}}$  от  $T$  приведена в рис. 2, где видно, что максимум получается, когда  $29 > T > 28$  дней.

Данные, характеризующие волну, дающую максимальное отклонение (на кривой рис. 2  $T = 28,5$  дней) изображены на рис. 3 (кривая I). Плавная кривая II (рис. 3) изображает форму той же волны, полученную после усреднения точек за три дня (с учетом статистического веса, определяемого числом измерений за данный день). Приведенные ошибки представляют квадратичные отклонения от среднего значения, получаемого за три дня. Отметим, что волны, получающиеся для других значений  $T$ , менее отчетливы. Это можно, в частности, заметить на кривой III рис. 3, полученной для  $T = 27$  дней.

В период с 11 июля по 29 октября 1957 г. измерения в стратосфере были произведены М. А. Померанцем и др. Авторы сообщают, что данные их предварительного анализа указывают на существование 27-дневных вариаций интенсивности космического излучения в стратосфере<sup>(5)</sup>. Представляется, что путем улучшения методов обработки и получения новых данных измерений можно будет проследить за изменением периода исследуемых вариаций космического излучения в стратосфере и найти новые связи этих вариаций с явлениями на Солнце.

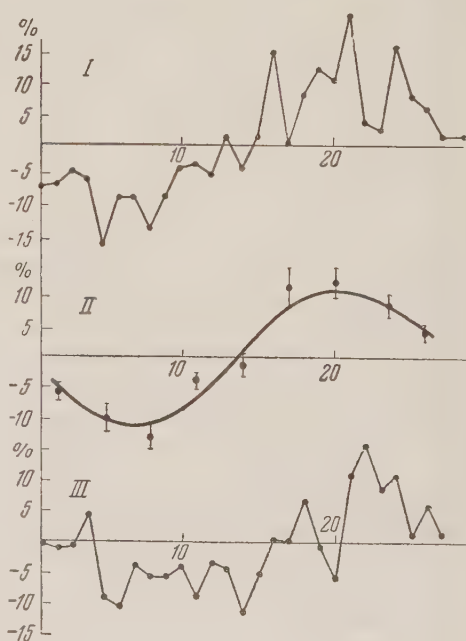


Рис. 3



Авторы выражают благодарность П. Н. Агешину, В. В. Баяревичу, Г. Г. Беднякову, В. А. Гладышеву, А. М. Истратовой, А. Ф. Красоткину, О. Н. Комарову, Ф. Х. Мочакову, И. К. Маршанову и Г. В. Чурбановой за подготовку аппаратуры и проведения измерений и Е. С. Глоковой, Л. И. Орману и А. Е. Чудакову за дискуссию полученных результатов.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
Академии наук СССР

Поступило  
24 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> V. E. Hess, H. T. Croziadei, Terr. Mag., 41, 9 (1936). <sup>2</sup> P. S. Cill, Phys. Rev., 55, 429 (1939). <sup>3</sup> Е. С. Глокова, Тр. НИИЗМИР, 8, 59 (1952); Изв. АН СССР, сер. физ., 17, 136 (1953). <sup>4</sup> НИИЗМИР, Космические данные, месячный обзор июль, август, сентябрь, октябрь и ноябрь 1957 г. <sup>5</sup> M. A. Romerandz, S. P. Gerwal, V. P. Potnis, Phys. Rev., 109, 224 (1958).

А. А. КОРЧАК и С. И. СЫРОВАТСКИЙ

# О ВОЗМОЖНОСТИ ПРЕИМУЩЕСТВЕННОГО УСКОРЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ИСТОЧНИКАХ КОСМИЧЕСКИХ ЛУЧЕЙ

(Представлено академиком М. А. Леонтовичем 2 VI 1958)

В первичной компоненте космических лучей распространенность ядер с атомным номером  $Z_0 > 2$  по отношению к протонам и  $\alpha$ -частицам в среднем в 5—10 раз больше космической <sup>(1)</sup>, несмотря на то, что тяжелые ядра, по видимому, быстрее выбывают из состава космических лучей из-за ядерных соударений с атомами среды. Эта особенность состава может быть объяснена либо повышенным содержанием элементов с  $Z_0 > 2$  в источниках космических лучей, либо более эффективным их ускорением. Ниже на примере статистического механизма ускорения Ферми <sup>(2)</sup> исследуется вторая возможность. При этом будет показано, что в источниках космических лучей могут существовать условия, благоприятствующие преимущественному ускорению тяжелых элементов.

При статистическом ускорении среднее возрастание полной энергии частицы  $E$  со временем определяется выражением:

$$\frac{dE}{dt} = \left( \frac{u^2}{c^2 l} \right) v E = \alpha \sqrt{E^2 - (Mc^2)^2}, \quad (1)$$

где  $\alpha = u^2/cl$ ;  $l$  и  $u$  — средний масштаб и скорость неоднородностей магнитного поля, связанного с движущейся средой;  $M$  и  $v$  — масса и скорость частицы.

Наряду с ускорением частица испытывает энергетические потери при столкновениях с атомами и электронами среды. При условии, что скорость частицы превышает скорость электронов среды  $v_e$ , энергетические потери равны

$$-\frac{dE}{dt} = \frac{4\pi e^4 Z^2 n L}{mv}, \quad (2)$$

где  $Z$  — заряд частицы;  $n$  — концентрация электронов в среде;  $m$  — масса электрона;  $L$  — множитель, слабо зависящий от скорости частицы. Для нерелятивистских энергий при движении тяжелой частицы в нейтральной и полностью ионизованном водороде множитель  $L$  равен  $\ln(2mv^2/I)$  и  $\ln(2,25 mv^2/\hbar\omega_0)$  соответственно, где  $I$  — потенциал ионизации водорода  $\omega_0 = (4\pi ne^2/m)^{1/2}$  — плазменная частота.

Будет частица ускоряться или нет зависит от отношения потерь и прироста энергии. Приравнявая (1) и (2), легко найти пороговую энергию, называемую обычно энергией инжекции, выше которой набор энергии превышает потери. В пренебрежении логарифмической зависимостью  $L$  от скорости энергия инжекции равна

$$E_{\text{и}} = \gamma + \sqrt{\gamma^2 + (Mc^2)^2}, \quad (3)$$

где  $\gamma = 2\pi e^4 Z^2 n L / m \alpha$ . При больших  $\alpha$  кинетическая энергия лежит в нерелятивистской области и равна

$$E_{\text{ки}} = \gamma = \frac{2\pi e^4 Z^2 n L}{m \alpha}. \quad (4)$$

Наличие  $Z^2$  в выражении (4) показывает, что энергия инжекции для многозарядных ионов выше, поэтому условия ускорения для них менее благоприятны. Отсюда, казалось бы, следует вывод, что возникновение избытка тяжелых элементов в процессе ускорения невозможно. Однако такое заключение неверно, поскольку выражение (2), а следовательно,

(4) справедливо лишь при  $v \gg v_e$ ; при  $v \ll v_e$  потери малы и линейно растут с энергией  $(3,4)$ , достигая максимума в области  $v \sim v_e$ . Поэтому энергия инжекции (4) имеет смысл лишь в том случае, если она превышает энергию, при которой потери максимальны, т. е. если  $E_{ки} > \frac{1}{2} M v_e^2$ ; в противном случае  $\alpha$ , определяющее темп ускорения, настолько велико, что приобретение энергии в максимуме больше потерь. Из условия  $E_{ки} = \frac{1}{2} M v_e^2$  \* определяется критическое значение параметра  $\alpha$ , выше которого порог инжекции отсутствует, т. е. частицы ускоряются независимо от их энергии. Это значение, очевидно, равно:

$$\alpha_k(A, Z) = \frac{4\pi e^4 Z^2 n L}{m c M v_e^2} = \frac{\alpha_k(p) Z^2}{A}, \quad (5)$$

где  $\alpha_k(p) = 4\pi e^4 n L / m c M_p v_e^2$  — критическое значение  $\alpha$  для протонов;  $M_p$  — масса протона.

Из выражения (5) следует возможность более эффективного ускорения тяжелых элементов. В самом деле, естественно предположить, что частицы начинают ускоряться, обладая зарядом  $Z_i = 1 \div 2$ , соответствующим преимущественной степени ионизации в источниках космических лучей (гуманностях, атмосферах звезд и т. д.). В частности, при начальной стократной ионизации для  $A > 4$   $\alpha_k(A) = 4\alpha_k(p)/A$ , поэтому возможно такое, что частицы с атомным номером больше некоторого будут ускоряться независимо от их энергии, тогда как ускорение всех более легких затруднено наличием порога инжекции.

Если  $\alpha < \alpha_k$ , то при ускорении от теплового распределения доля ускоренных частиц определяется выражением

$$\frac{N}{N_0} = \frac{2}{V \pi (kT)^{3/2}} \int_{E_{ки}}^{\infty} E_k^{1/2} e^{-E_k/kT} dE_k = \frac{2}{V \pi} \int_{E_{ки}/kT}^{\infty} e^{-y} y^{1/2} dy, \quad (6)$$

где  $N_0$  — полное число частиц данного сорта;  $T$  — температура среды. Поскольку, согласно (4) и (5),  $E_{ки}/kT = \alpha_k(p) M_p v_e^2 / 2\alpha kT > M_p v_e^2 / 2kT$  и для ионизированной среды  $v_e = (3kT/m)^{1/2}$ , то относительное число ускоренных частиц ничтожно мало (порядка  $(M_p/m)^{1/2} \exp(-3M_p/2m)$ ). Это значит, что при ускорении от теплового распределения частицы, для которых существует порог инжекции, практически не ускоряются.

Таким образом, при одинаковой начальной ионизации существуют условия для преимущественного ускорения тяжелых элементов. Будут ли эти условия сохраняться при дальнейшей ионизации частицы в процессе ее ускорения? Для выяснения этого вопроса, следуя Бору (5), будем считать, что потеря ионом очередного, наименее связанного электрона происходит тогда, когда скорость иона достигнет орбитальной скорости этого электрона. При этом заряд иона является функцией его скорости и равен:

$$Z_v = \frac{Z_0^{1/2} v}{v_0}, \quad (7)$$

где  $v_0 = e^2/h$ . Это выражение справедливо внутри интервала скоростей

\* Экстраполируя (2) вплоть до  $v = v_e$ , мы несколько завышаем потери в максимуме. Сравнение с имеющимися данными для атомарного водорода показывает, что это различие невелико.



$v_0 < v < v_0 Z_0^{1/3}$  и, очевидно, дает завышенное значение заряда вне этого интервала, поскольку при  $v \sim v_0$  атом только начинает ионизоваться и его заряд может быть больше начального  $Z_i$ ; полная ионизация происходит при  $v \sim Z_0 v_0$ , т. е. при большей скорости, чем это следует из (7). Необходимо подчеркнуть также, что установление равновесного заряда (7) предполагает достаточно большое число столкновений; в реальных астрофизических условиях при малой плотности и большом темпе ускорения ион может нести заряд, меньший равновесного. Таким образом, используя выражение во всем интервале скоростей, мы можем только завысить заряд частицы; поэтому наша оценка эффекта потери электронов будет соответствовать не более жестким условиям.

Используя (1), (2) и (7), легко получить по аналогии с предыдущим выражение для критического значения параметра ускорения с учетом указанного эффекта:

$$\alpha'_k(A) = \alpha_k(p) \left( \frac{v_e}{v_0} \right)^2 \frac{Z_0^{2/3}}{A}.$$

По указанным выше причинам это выражение дает верхнюю оценку критического значения  $\alpha$  при  $v_e > v_0 Z_0^{-1/3} Z_i$ ; в области  $v_e < v_0 Z_0^{-1/3} Z_i$ , которая соответствует температуре среды  $T \lesssim 10^5 Z_0^{-2/3} Z_i^2$ ,  $\alpha'_k(A)$  меньше  $\alpha_k(A)$ , из (5) и должно быть заменено последним.

Как следует из выражений (5) и (8), пределы значений параметра при которых имеет место преимущественное ускорение тяжелых элементов сравнительно узки, и поэтому в реальных условиях случайное установление необходимого  $\alpha$  было бы мало вероятным. Однако в системе, включающей газомagnetную среду и ускоряемые частицы, должен существовать процесс саморегулирования, в результате которого  $\alpha$  с необходимостью попадет в эти пределы. В самом деле, если в начале процесса ускорения  $\alpha > \alpha_k(p)$ , будут ускоряться все частицы в рассматриваемой области. В этом случае говорить об ускорении можно лишь условно: практически должно происходить разогревание среды и быстрое затухание турбулентных движений газа. Этот процесс будет происходить до тех пор, пока  $\alpha$  не станет настолько малым, что ускоряться будут лишь тяжелые элементы, относительное количество которых мало, а турбулентной энергии достаточно для ускорения их до релятивистских энергий.

Рассмотренная на примере статистического механизма возможность преимущественного ускорения тяжелых элементов сохраняется и для ряда других ускорительных механизмов, в частности, для индукционного и экспоненциального возрастания магнитного поля. Это позволяет по-новому поставить проблему формирования первичной компоненты космических лучей, если рассматривать ее состав как результат трансформации тяжелых элементов, поставляемых источниками, при ядерных соударениях с атомами среды.

Физический институт им. П. Н. Лебедева  
Академии наук СССР

Поступило  
21 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Л. Гинзбург, Усп. физ. наук, 62, 37 (1957). <sup>2</sup> E. Fermi, Phys. Rev. 75, 1169 (1949). <sup>3</sup> E. Fermi, E. Teller, Phys. Rev., 72, 399 (1949). <sup>4</sup> J. Nefield, R. H. Ritchie, Phys. Rev., 98, 1632 (1955). <sup>5</sup> Н. Бор, Прохождение атомных частиц через вещество, ИЛ, 1950.

Н. Б. ДИВАРИ

# ОБ ИЗМЕНЕНИЯХ ЦВЕТА СУМЕРЕЧНОГО НЕБА

(Представлено академиком В. Г. Фесенковым 2 VI 1958)

С целью выяснения причины изменений цвета сумеречного неба нами были проведены фотоэлектрические измерения распределения энергии света сумеречного неба в зените и сделано сопоставление полученных результатов с теоретическими расчетами.

Наблюдения производились на Каменском плато,  $\varphi = 43^\circ, 2' N$ ,  $\lambda = 76^\circ 56' E$ ,  $H = 1450$  м над уровнем моря в период с 9 X по 1 XI 1956 г. при помощи фотоэлектрического фотометра, сконструированного В. И. Морозом <sup>(1)</sup>, и 7 интерференционных фильтров, центрированных на следующие длины волн: 367; 369; 405; 437; 554; 580 и 593 мμ. Наблюдаемые значения яркости выражались в абсолютных единицах эрг/см<sup>2</sup> · сек · Å с 1 кв. градуса неба путем привязки к звездам с пересчетом на звезду класса G<sub>2</sub>.

Вычисления яркости сумеречного неба производились с учетом рассеяния только первого порядка для сферической атмосферы с распределением плотности, приведенным в <sup>(2)</sup>, без учета рефракции. Яркость неба  $I$  определялась по формуле

$$I = I_0 \sigma (1 + \cos^2 \Phi) d\omega \int_0^\infty \rho_h e^{-\beta x - \alpha x_1 - \tau_h} dh,$$

где  $I_0$  — энергия солнечного излучения, падающая на 1 см<sup>2</sup> на границе земной атмосферы;  $\sigma$  — коэффициент рассеяния чистого воздуха;  $\Phi$  — угол рассеяния;  $d\omega$  — вырезаемый на небе телесный угол (в нашем случае 1 кв. градус);  $\rho_h$  — плотность атмосферы на высоте  $h$  над земной поверхностью;  $\beta$  — коэффициент поглощения чистого воздуха;  $\alpha$  — коэффициент

поглощения озона;  $x = \frac{1}{n(0)} \int_0^\infty n(h) ds$ ;  $x_1 = \int_0^\infty m(h) ds$ ;  $\tau_h = \frac{\beta}{n(0)} \int_0^\infty n(h) dh$ ;

$n(h)$  и  $n(0)$  — число частиц воздуха на высоте  $h$  км и 0 соответственно;  $m(h)$  — концентрация озона на высоте  $h$ ;  $ds$  — элемент пути вдоль направления солнечного луча в земной атмосфере;  $dh$  — элемент пути вдоль вертикали. Интегралы в выражениях для  $I$ ,  $x$ ,  $x_1$  и  $\tau_h$  брались численно. Для этой цели атмосфера разбивалась на концентрические слои толщиной от 1 до 50 км в соответствии с требуемой точностью. Значения коэффициентов  $\sigma$  и  $\alpha$  и распределение озона по высоте брались соответственно из работ <sup>(3, 4, 5)</sup>.

Сравнение вычисленных значений яркости с наблюдаемыми показывает, что интенсивность наблюдаемого сумеречного свечения во всех длинах волн видимого участка спектра довольно близка к интенсивности рассеянной радиации первого порядка только в интервале погружений Солнца от 0 до  $5^\circ$ . При более глубоких погружениях Солнца наблюдаемые интенсивности на несколько порядков превосходят вычисленные интенсивности рассеяния первого порядка, как это видно на рис. 1, где для  $\lambda = 440$  мμ сопоставлены наблюдаемые яркости сумеречного неба в зените (крестики) с теоретическими, вычисленными с учетом рассеяния только первого порядка

(сплошная линия). Аналогичная картина имеет место и для других длин волн. Этот результат согласуется с результатом Халбарта <sup>(6)</sup>, производившим сравнение вычисленных значений яркости сумеречного неба со значениями, полученными по наблюдениям на пике Сакраменто (США).

$\lg I$

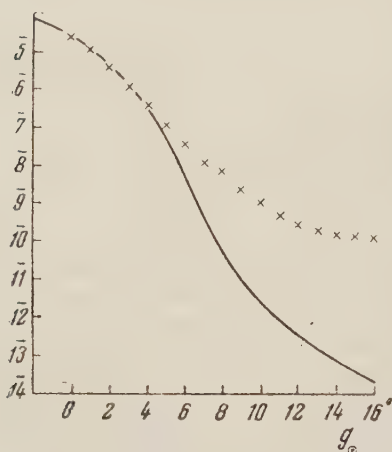


Рис. 1

от 440 до 600 м $\mu$ . Цветовая температура определялась путем сравнения наблюдаемого распределения энергии с планковским распределением, вычисленным для ряда температур. Средние значения цветовых температур для двух участков спектра представлены в табл. 1 (в тысячах  $^{\circ}\text{K}$ ).

Таблица

Область	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°	15°
370—440 м $\mu$	11	11	11	11	11	12	13	12	13	13	12	12	12	14
440—600 м $\mu$	9	10	16	21	24	24	27	34	37	31	17	9	7	6

Как видно из таблицы, цветовая температура для области спектра 440—600 м $\mu$  изменяется в зависимости от погружения Солнца под горизонт, достигая максимального значения при погружении Солнца около 10°. В этой части спектра (интервал 370—440 м $\mu$ ) эти изменения почти отсутствуют. Таким образом, можно считать, что за изменения в цвете сумеречного неба в исследуемом участке спектра ответственна главным образом область 440—600 м $\mu$ , т. е. область полосы Шапюи поглощения озона, что находится в соответствии с результатами работ <sup>(6, 9)</sup>. Этот же результат подтверждается непосредственным сравнением наблюдаемого распределения энергии с вычисленным.

На рис. 2 представлены кривые распределения энергии в спектре сумеречного неба с учетом рассеяния только первого порядка для чистой атмосферы (а), а также кривые распределения, полученного с учетом озона при общем содержании его в 1,212 см (б) и 0,400 см (в). Наблюдаемые значения яркости отмечены крестиками. Как видно из графиков, наблюдаемое распределение энергии в очень сильной степени зависит от поглощения озона в полосе Шапюи. При погружениях Солнца в 2 и 4° наблюдаемое распределение энергии оказалось ближе всего к распределению энергии, соответствующему общему содержанию озона в 4 мм. При погружениях, больших 6°, наблюдаемые значения яркости, как указывалось выше, не могут представляться только рассеянием первого порядка. Поэтому на соответствующем



их кривых распределения энергии наблюдаемые яркости оказываются значительно выше вычисленных.

Другой характеристикой цвета сумеречного неба может служить отношение интенсивности излучения в двух участках спектра. Отношение двух хрономатических интенсивностей света сумеречного неба почти не меняется в течение всего сумеречного периода, если они выбраны в участке спектра, свободном от поглощения озона. В качестве примера на рис. 3 кружочками показаны значения отношения интенсивности  $I_{367}/I_{437}$  для 367 и 437 м $\mu$ . Другая картина имеет место, если одна из длин волн принадлежит полосе Шапюи, что видно из рис. 3, где крестиками отмечены наблюдаемые отношения  $I_{437}/I_{580}$ . В этом случае отношение очень сильно меняется. Кривая зависимости этого отношения от погружения Солнца имеет максимум вблизи  $10^\circ$ , что находится в соответствии с результатами И. А. Хвоикова, Е. И. Магида, А. А. Шубина <sup>(10)</sup> Т. Г. Мегрелишвили <sup>(11)</sup>, подтвержденными нами <sup>(12)</sup>. Рассмотрение теоретически вычисленного хода этого отношения показывает, что он обусловлен поглощением озона.

На рис. 3 представлены вычисленные кривые для отношения интенсивностей  $I_{40}/I_{580}$  для чистого воздуха (а) и для атмосферы с озоном при общем содержании озона 0,212 см (б), 0,300 см (в) и 0,400 см (г). Как видно из графика, наблюдаемый ход отношения интенсивностей соответствует содержанию озона в 0,400 см, что согласуется с результатом, представленным на рис. 2. Рассмотренные отношения интенсивностей сумеречного излучения в сильной степени зависят от содержания озона, что может быть использо-

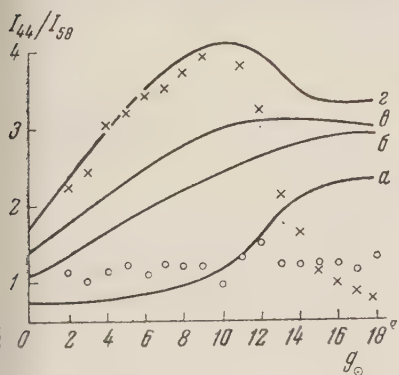


Рис. 3

ван для определения содержания озона в земной атмосфере во время сумерек. Однако наблюдаемый ход отношения яркости сумеречного неба соответствует вычисленному только при погружениях Солнца в  $8-9^\circ$ . При больших погружениях Солнца наблюдаемые значения меньше вычисленных. Это показывает, что при погружениях Солнца в  $8-9^\circ$  сумерки в зените прекращаются и наступает переходный период от сумерек к ночи. Резкое падение наблюдаемых значений рассматриваемых отношений при больших погружениях Солнца определяется тем, что в условиях ночи интенсивность в желто-зеленом участке спектра преобладает над интенсивностью синего участка спектра. В условиях ранних сумерек наблюдается обратная картина — интенсивность в синих лучах превосходит интенсивность в красных. Таким образом, следует считать, что сумерки в зените оканчиваются примерно при  $8-9^\circ$ . Период с  $9$  до  $14^\circ$  можно считать переходным периодом от сумерек к ночи. После  $14^\circ$  солнечного погружения начинают устанавливаться ночные условия. Наблюдаемый характер распределения энергии в спектре сумеречного неба обусловлен не только наличием озона, но также общим характером

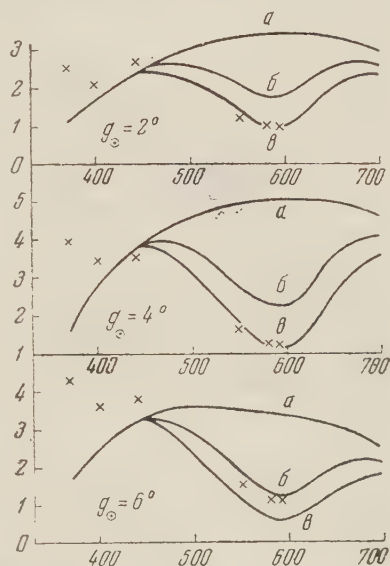


Рис. 2

поглощения света в земной атмосфере. В частности, большое значение в формировании наблюдаемого спектра сумеречного неба имеют высоты так называемых сумеречных лучей для различных длин волн. Как видно на рис. 4, где показана зависимость высоты эффективного сумеречного луча от погружения Солнца для различных длин волн, при малых погружениях Солнца разница в высоте эффективного сумеречного луча для 370 и 700 м $\mu$  достигает 20 км. По мере погружения Солнца эта разница уменьшается, что иллюстрирует рис. 4, относительная интенсивность синего излучения возрастает вследствие чего должны возрастать рассмотренные выше отклонения интенсивности в синих и желто-зеленых лучах.

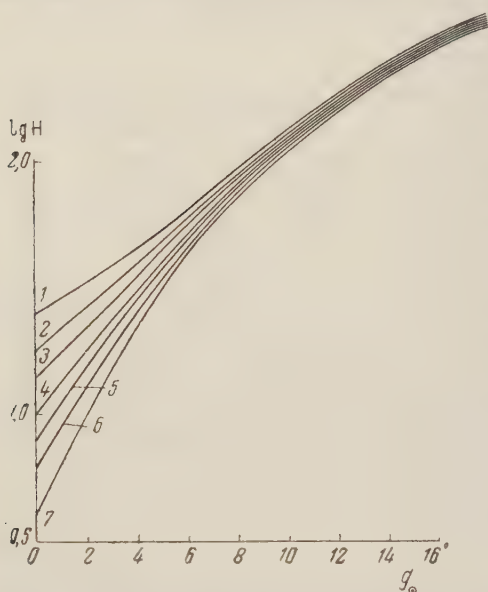


Рис. 4. Высота сумеречных лучей для различных длин волн в зависимости от погружения Солнца. 1 —  $\lambda = 370$  м $\mu$ , 2 — 440 м $\mu$ , 3 — 500 м $\mu$ , 4 — 580 м $\mu$ , 5 — 600 м $\mu$ , 6 — 650 м $\mu$ , 7 — 700 м $\mu$

земной атмосферы сумеречным методом следует учитывать, что лучи различных длин волн в один и тот же момент дают информацию о различных уровнях земной атмосферы. Кроме того, нужно иметь в виду, что ширина сумеречного луча различна для различных длин волн. В этом смысле предпочтительнее синие лучи, для которых сумеречный луч значительно уже, чем для красных.

Астрофизический институт  
Академии наук КазССР

Поступило  
28 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Мороз, Астр. журн., 33, № 5, 717 (1956).
- <sup>2</sup> C. W. Allen, Astrophysical Quantities, London, 1955.
- <sup>3</sup> Г. Ван де Холст, Атмосферы Земли и планет, Собрн. под ред. Д. П. Койпера, ИЛ, 1951, стр. 65.
- <sup>4</sup> И. А. Прокофьев, Атмосферный озон, Изд. АН СССР, 1951.
- <sup>5</sup> F. S. Johnson, J. D. Purcell, R. Tousey, K. Watanabe, J. Geophys. Res., № 2, 157 (1952).
- <sup>6</sup> E. O. Hulburt, J. Opt. Soc. Am., 43, № 2, 113 (1953).
- <sup>7</sup> K. Bullrich, Ber. Deutsch. Wetterdienstes, № 4 (1950).
- <sup>8</sup> E. V. Ashburn, J. Opt. Soc. Am., 43, № 9, 805 (1953).
- <sup>9</sup> M. Gadsden, J. Atmosph. and Terr. Phys., 10, № 3, 176 (1957).
- <sup>10</sup> И. А. Хвостиков, Е. И. Магид, А. А. Шубин, Изв. АН СССР, сер. геофиз. и геогр., № 5, 675 (1940).
- <sup>11</sup> Т. Г. Мегрелишвили, ДАН, 53, № 2, 127 (1946).
- <sup>12</sup> Н. Б. Дивари, ДАН, 112, № 2, 217 (1957).

Г. Г. ТИНЯКОВ, М. А. АРСЕНЬЕВА и Ю. С. БОЧАРОВ

## ВОЗРАСТНЫЕ ОСОБЕННОСТИ В СТРОЕНИИ СЕМЕННИКОВ ОБЕЗЬЯН И ИХ РЕАКЦИЯ НА ИОНИЗИРУЮЩЕЕ ОБЛУЧЕНИЕ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 24 V 1958)

Изучение закономерностей радиогенетического эффекта на человека составляет одну из первостепенных задач современной науки.

Данная работа преследовала цель установить гистологические изменения, происходящие в семенниках обезьяны — животного, наиболее близкого в эволюционном отношении к человеку, — под действием различных доз ионизирующего излучения.

Семенники для исследования были получены от обезьян *Macaca mulatta* (Thesius) как нормальных, так и облученных, забитых на Сухумской медико-биологической станции АН СССР и в Институте по изучению полиомиелита.

Всего было исследовано 47 особей разных возрастов:

Возраст, лет	1	2	3	4	5	7	10
Нормальные обезьяны	6	11	12	7	—	2	—
Облученные обезьяны	2	1	—	2	2	—	2

Облучение проводилось рентгеновскими лучами при следующих условиях: напряжение 190 кв, сила тока 15 ма, фильтры 1 мм Al + 0,5 мм Cu, расстояние, равное двойной длине туловища животного; доза от 150 до 500 г.

Семенники фиксировались в 10% формалине. Заливка — в парафин. Окраска препаратов — гематоксилином Гайденгайна, Майера и по Фельдену.

Ввиду плохой изученности строения семенников обезьян мы считаем необходимым изложению результатов облучения предпослать описание строения семенника *Macaca mulatta*, в норме.

Семенные каналцы обезьян 1-летнего возраста представляют собой сплошные эпителиальные тяжи без просветов, диаметром 50,6  $\mu$  (рис. 1а). Сперматогенез отсутствует. Клеточный состав каналцев представлен клетками герминативного эпителия и гоноцитами. Гоноциты — крупные клетки, округлой формы, рассеяны среди массы клеток герминативного эпителия. Цитоплазма гоноцитов всегда светлая и слабо окрашивается всеми красителями. Располагаются гоноциты обычно поодиночке у стенок семенных каналцев, границы их отчетливо видны, встречаются они с частотой 1 гоноцит на 14 клеток герминативного эпителия. Диаметр ядер гоноцитов равен в среднем 7  $\mu$ . Среди петель семенных каналцев часто находятся островки интерстициальных клеток.

У 2-летних обезьян структура семенника почти ничем не отличается от такой же у 1-летних. Семенные каналцы здесь также расположены очень плотно, но диаметр их несколько больше и в среднем равен 51—83  $\mu$ . Стенки семенных каналцев содержат те же клетки, что и семенные каналцы 1-летних особей. Сперматогенез отсутствует. В семенных каналцах начинает формироваться просвет. Гоноциты имеют такое же строение, как и в семенниках 1-летних обезьян.



У 3-летних особей диаметр семенных канальцев несколько увеличивается и в среднем равен 54,5  $\mu$ . Сперматогенез отсутствует. Среди ядер герминативного эпителия отмечается некоторая дифференциация: при увеличении размеров одни ядра становятся более округлыми, а другие сохраняют неправильную, чаще пирамидальную форму. Увеличение размеров ядер в семенном эпителии перед половым созреванием отмечалось также в семенниках человека <sup>(1)</sup>. В семенниках 3-летних обезьян наблюдается массовая дегенерация гоноцитов (рис. 16). Ядра дегенерирующих гоноцитов окрашиваются гематоксилином в черный цвет. Нормальных гоноцитов становится меньше, примерно 1 на 49 клеток герминативного эпителия.

Семенники 4-летних обезьян отличаются, прежде всего, по величине диаметра семенных канальцев, которые достигают в среднем 110  $\mu$ . Канальцы сложены из более мелких герминативных клеток и гоноцитов. Дегенерация гоноцитов продолжается в еще большей степени. В семенных канальцах начинают четко обособляться высокие клетки Сертоли и сперматогонии с плотным округлым ядром. У некоторых особей 4-летнего возраста в отдельных участках семенных канальцев встречаются сперматоциты I порядка и даже (в редких случаях) одиночные сперматозоиды. Следовательно, первые признаки начинающегося сперматогенеза и полового созревания обнаруживаются у обезьян 4-летнего возраста.

У 5-летних обезьян сперматогенез усиливается и внутренняя структура семенников отличается от структуры 4-летних особей (рис. 18). Сперматогенез идет во всех канальцах, а во многих из них имеются сперматозоиды. Общая длина сперматозоида обезьяны в среднем равна 61,8  $\mu$ , длина головки с шейкой 7,2  $\mu$ . Питающие клетки Сертоли выявляются главным образом по своим клиновидным или пирамидальным ядрам, обращенным вершинами внутрь канальца. Высота таких ядер достигает 12—14  $\mu$ . Ядра сертолиевых клеток характеризуются светлой окраской, крупным ядрышком и отходящими от него нитями хроматина.

Семенные канальцы 7-летних обезьян в диаметре достигают 219—280  $\mu$ . Во всех семенных канальцах идет активный сперматогенез. Интерстициальной ткани очень мало.

Итак, по нашим данным половозрелость у самцов *Macaca mulatta* наступает в возрасте 4—4 1/2 лет, по данным Вагенен и Симпсон <sup>(2)</sup> — в возрасте 3—3 1/2 лет. Такое различие, возможно, объясняется тем, что американские авторы исследовали обезьян из питомника, где в течение 6 лет проводился инбридинг и где, возможно, исходный материал отличался более ранним половым созреванием. Обезьяны, изученные нами, получены из диких популяций (Китай).

Подопытный материал состоял из двух групп: I группа включала обезьян, облученных в неполовозрелый период; II группа — облученных в половозрелом состоянии. Гистологическая структура семенников обезьян, облученных в раннем возрасте (I группа), характеризуется значительным сходством со строением семенников нормальных обезьян до полового созревания. Сперматогенез в них отсутствует. Диаметр семенных канальцев несколько ниже, чем в контроле (36  $\mu$ ).

Семенники обезьян, облученных в возрасте 2 лет, но забитых через 2 года, характеризуются асинхронностью развития канальцев (рис. 2а). Сперматогенез отмечается редко, только в отдельных канальцах. В канальцах, где сперматогенез отсутствует, встречаются гоноциты. Таким образом, облучение обезьян в возрасте 2 лет вызывает задержку в развитии семенных канальцев, что подтверждается также данными других авторов <sup>(3)</sup>.

Гистологический анализ семенников обезьян, облученных в половозрелом состоянии, показал иную картину. Так, например, у самца № 1, получившего наименьшую дозу облучения (150 г), во всех канальцах семенников наблюдается сперматогенез и имеются все стадии созревания клеток, включая сперматозоиды. Однако диаметр семенных канальцев (156  $\mu$ ) зна

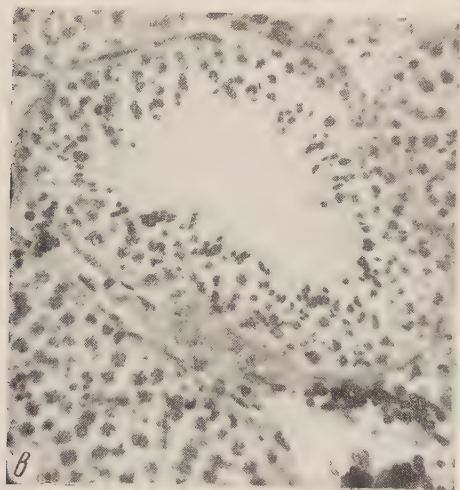
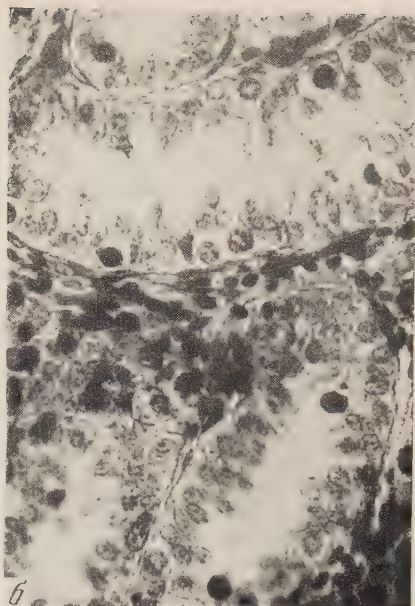
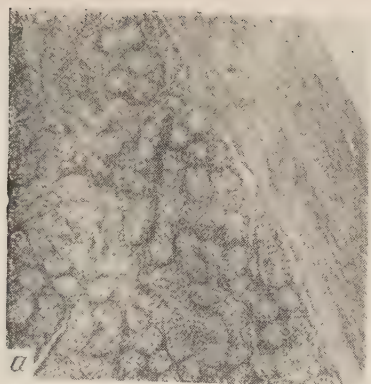


Рис. 1. Семенник *Macaca mulatta* в норме. *а* — 1-летняя обезьяна, 60 $\times$ ; *б* — 3-летняя обезьяна дегенерация гонциотов, 600 $\times$ ; *в* — 5-летняя обезьяна, 60 $\times$

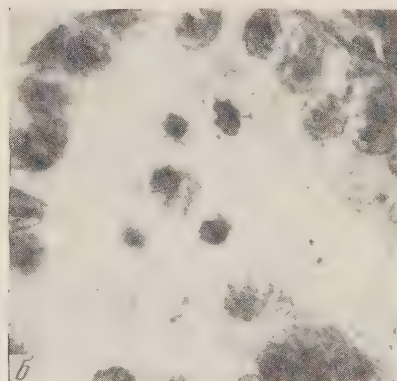


Рис. 2. Влияние рентгеновского облучения на строение семенника у *Macaca mulatta*. *а* — асинхронность развития семенных канальцев 60 $\times$ ; *б* — дегенерация ядер, 900 $\times$





нительно меньше диаметра канальцев нормальной 7-летней обезьяны (219—280  $\mu$ ).

В семенниках обезьяны № 4 (доза 450 г) сперматогенез наблюдается в отдельных канальцах, часто встречаются пикнотические ядра дегенерировавших клеток (рис. 26). Диаметр семенных канальцев в среднем равен только 130,4  $\mu$ . Таким образом, большая доза облучения привела к резкому отставанию в развитии железы и к более резким нарушениям сперматогенеза.

В семенниках обезьяны № 9 (доза облучения 500 г, погибла через год после облучения) сперматогенез отсутствовал, большинство канальцев имело один ряд ядер клеток Сертоли, наблюдалась полная стерильность в семенной железе.

У обезьяны № 23, облученной дозой 400 г и забитой на 11 день после облучения, диаметр семенных канальцев равен в среднем 145,8  $\mu$ . Во многих канальцах наблюдался внешне нормальный сперматогенез, но пикноз и разрушение ядер были значительно усилены по сравнению с тем, что имело место у самца № 4. Хорошо был виден частокол клеток Сертоли, указывающий на запустение стенок некоторых семенных канальцев. Все это говорит об общем резком нарушении процесса сперматогенеза.

Таким образом, в постнатальном развитии семенников обезьян различаются три периода: 1-й период охватывает возраст от 1 до 3 лет. Семенники в это время сохраняют мало дифференцированный характер. Стенки канальцев состоят из герминативного эпителия и гоноцитов. 2-й период — от 3 до 4 лет. Характеризуется массовой дегенерацией гоноцитов. Канальцы быстро увеличиваются в размере. В некоторых канальцах появляются сперматоциты I порядка. Этот период является началом полового созревания. 3-й период — возраст от 4 лет и старше. Семенники имеют дефинитивную структуру. В канальцах идет интенсивный сперматогенез. Таким образом, 3-й период связан с наступлением половой зрелости.

Самцы, облученные в половозрелом состоянии дозой от 150 до 400 г, через два года после облучения внешне выявляют нормальный ход сперматогенеза, хотя и в их семенниках значительно чаще, чем в норме, выявляются пикнотические дегенерирующие ядра.

У самцов, облученных до наступления половой зрелости, т. е. в возрасте 2 лет, сперматогенез через два года по сравнению с нормой замедлен. В семенных канальцах обнаруживается большое количество пикнотических ядер, встречаются случаи асинхронности в развитии семенных канальцев. Доза облучения свыше 450 г вызывает у обезьян полную стерильность.

Таким образом, нормальная структура семенников после однократного общего облучения дозой 150—400 г не восстанавливается полностью даже спустя два года после рентгенизации (<sup>4</sup>). Некоторые вредные последствия, вызванные ионизирующим излучением, по-видимому, остаются на всю жизнь животного.

Институт биофизики  
Академии наук СССР

Поступило  
23 V 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> R. C. Sniffen, Ann. N.-Y. Acad. Sci., 55, 4, 609 (1952). <sup>2</sup> G. Van Wassenen, M. Simpson, Anat. Rec., 118, 2, 231 (1954). <sup>3</sup> M. Salvin, J. Nat. Med. Ass., 48, 2, 79 (1956). <sup>4</sup> Т. Т. Тиняков, М. А. Арсеньева, ДАН, 122, № 4 (1958).

Н. И. ШАПИРО, Е. М. БОЧАРОВА и Н. Н. КУЗНЕЦОВА

## ЭСТРОГЕНЫ И ЕСТЕСТВЕННАЯ РАДИОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ МЫШЕЙ

(Представлено академиком Л. С. Штерн 29 V 1958)

При изучении способов биологической защиты млекопитающих от повреждающего действия ионизирующих излучений было показано, что введение мышам за несколько дней до облучения эстрогенных веществ значительно повышает радиорезистентность животных (<sup>1-3</sup>). Установление этого факта сделало законным постановку вопроса о роли эстрогенов в естественной радиочувствительности мышей.

Выяснение названного вопроса представляет несомненный интерес уже по одному тому, что до настоящего времени в радиобиологии отсутствовали необходимые сведения об эндогенных факторах, участвующих в определении уровня радиочувствительности того или иного вида млекопитающих.

Имеющиеся литературные данные как бы положительно решают поставленный вопрос, указывая на известное влияние эстрогенов на естественную радиочувствительность животных. Так, обнаруженная в ряде экспериментов большая радиорезистентность самок мышей по сравнению с самцами трактуется как указание на защитное действие эстрогенов самок. В этом плане рассматриваются результаты исследований Лангендорфа и Коха (<sup>4</sup>), показавших большую радиочувствительность кастрированных самок мышей, а также данные Руга и Клагстон (<sup>5</sup>), обнаруживших наибольшую радиорезистентность у животных, бывших в момент облучения в стадии эструса.

Занимаясь изучением защитного действия эстрогенных веществ, мы также провели эксперименты, аналогичные упомянутым выше. Настоящая статья и посвящена изложению результатов этого исследования. В первой части работы была изучена радиочувствительность кастрированных и нормальных самок мышей. Было проведено две серии опытов с кастрацией самок. В I серии брались самки, однократно рожавшие, тогда как во II серии — нерожавшие. Исходный средний вес рожавших самок был 26,9 г (кастрированные) и 27,2 г (некастрированные), а средний вес нерожавших самок (как кастрированных, так и некастрированных) равнялся 28,2 г. Рожавшие самки не вскармливали, и их кастрировали через 5—6 дней после родов. Эффективность кастрации проверялась во всех случаях взятием влагалищных мазков в течение одной недели, предшествовавшей облучению. Самки контрольной серии подвергались операции, аналогичной той, которая проводилась на животных опытной серии, но без удаления яичников. Облучение всех категорий самок проводилось через 4 недели после операции. Во второй части работы исследовалась зависимость радиочувствительности самок мышей от стадии эстрального цикла, в которой они находились в момент воздействия. В этом эксперименте использованы нерожавшие мыши линии А, средний вес которых был следующим: самки, находившиеся в стадии проэструса, 21,9 г; в стадии эструса 21,6 г; в стадии метэструса 21,4 г и в стадии диэструса 21,7 г.

Условия общего рентгеновского облучения в серии экспериментов, где воздействию подвергались кастрированные животные, были следующими: напряжение 150 кв, сила тока 30 ма, фильтры  $\text{Cu } 0,5 \text{ мм} + \text{Al } 0,75 \text{ мм}$ . Мощность дозы 46,2 г/мин. Общая доза облучения 600 г. Наблюдения за облученными животными проводились в течение 30 дней. Полученные данные по летальному действию рентгеновских лучей на кастрированных и некастрированных самок приведены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние кастрации на радиочувствительность самок мышей

Вариант	Общее число животных	Число погибших животных		Средняя продолжительность жизни погибших животных в днях
		абс. число	процент	
Рожавшие самки				
кастрированные	78	30	$38,4 \pm 5,7$	11,8
контрольные	72	33	$46,6 \pm 5,8$	12,2
Девственные самки				
кастрированные	111	71	$64,0 \pm 4,5$	12,2
контрольные	111	68	$61,2 \pm 4,6$	11,9

Из табл. 1 видно, что радиочувствительность кастрированных и некастрированных животных одинакова. Этот вывод можно сделать как из рассмотрения числа погибших животных, так и из средней продолжительности их жизни. Вместе с тем, отметим, что радиорезистентность рожавших самок выше нерожавших, и это различие статистически достоверно. Так, при суммарном учете кастрированных и некастрированных животных, различие ( $M_{diff}$ ) в проценте погибших особей среди рожавших и девственных самок равняется 20,6% при средней ошибке разности ( $m_{diff}$ )  $\pm 5,1\%$ .

В табл. 2 сведены результаты экспериментов, поставленных для установления летального действия рентгеновских лучей на самок, находившихся в момент воздействия на разных стадиях эстрального цикла. В этой серии опытов условия облучения были следующими: напряжение 190 кв, сила тока 5 ма, фильтры  $\text{Cu } 0,5 + \text{Al } 0,75 \text{ мм}$ . Мощность дозы 12,9 г/мин. Общая доза облучения 500 г.

Таблица 2

Радиочувствительность самок мышей, облученных на разных стадиях эстрального цикла.

Стадия полового цикла во время облучения	Общее число животных	Число погибших животных		Средняя продолжительность жизни погибших животных в днях
		абс. число	процент	
Прозэструс	41	19	$46,3 \pm 7,8$	8,6
Эструс	46	27	$58,7 \pm 7,2$	9,0
Метаэструс	41	18	$43,9 \pm 7,8$	8,6
Диэструс	42	19	$45,2 \pm 7,6$	8,5

Приведенные в табл. 2 цифры не позволяют утверждать, что существует различие по радиочувствительности сравниваемых четырех групп самок. Имеющиеся колебания численности погибающих животных носят случайный характер. Таким образом, можно считать, что самки, находящиеся в момент облучения на любой из четырех стадий эстрального цикла, обладают одинаковой радиочувствительностью.



Полученные в работе данные, говорящие об отсутствии прямой связи между уровнем эстрогена в организме животного и его радиочувствительностью, прежде всего необходимо сопоставить с материалами, опубликованными Лангендорфом и Кохом, а также Ругом и Клагстон. Как уже указывалось, в работе Лангендорфа и Коха делается вывод о большей радиочувствительности кастрированных самок по сравнению с интактными, и это ставится в связь с изменением уровня эстрогена у животных. При ближайшем рассмотрении данных этой работы можно видеть, что в ней не получено статистически достоверного различия в радиочувствительности (проценты погибших животных) сравниваемых групп самок ( $M_{diff} = 14,0\%$ ;  $m_{diff} = \pm 9,3\%$ ). Таким образом, заключение, к которому приходят цитируемые авторы, не может считаться обоснованным, а экспериментальные данные, полученные ими, не должны рассматриваться как противоречащие нашим данным.

В работе Руга и Клагстон делается вывод, что самки мышей, облученные в эструсе, более радиорезистентны, чем самки, подвергавшиеся облучению на любой другой стадии эстрального цикла. Прежде всего отметим, что из двух серий экспериментов, проведенных авторами, лишь в одной наблюдались указанные различия в радиочувствительности. Другая серия экспериментов, по неясным причинам, этого различия не выявила. Следовательно, даже у авторов указанного исследования отсутствовала воспроизводимость полученных в первой серии результатов. Отметим также, что в серии, давшей положительные результаты, статистически достоверным оказалось лишь различие в радиочувствительности самок, находившихся в момент облучения либо на стадии эструса, либо в стадии покоя. Во всех остальных сравниваемых случаях достоверного отличия не было. Таким образом, не исключено, что различие в радиочувствительности двух групп животных в одной из серий экспериментов было вызвано причинами, не связанными с циклической самок. Особо необходимо указать, что при изучении влияния эстрогенов на радиочувствительность мышей было установлено, что их защитное действие начинает сказываться с 3 дня после введения вещества и кончается 12 днем<sup>(3)</sup>. Поскольку длительность полного эстрального цикла у мышей равняется примерно 6—8 дням, то, очевидно, смена стадий, точнее — связанные с ними изменения уровня эстрогена, не должны влиять на радиочувствительность животных.

Остановимся теперь кратко на вопросе о различии в радиочувствительности рожавших и нерожавших самок мышей, обнаруженном еще ранее<sup>(6)</sup>. Была показана большая радиорезистентность рожавших самок, что связывалось с возможным повышением у них уровня эстрогена. В настоящей работе нашел подтверждение факт повышения радиорезистентности самок после родов. Вместе с тем, дававшееся этому явлению объяснение, вероятно, несостоятельно, поскольку рожавшие и затем кастрированные самки оказались, так же как и некастрированные, более радиорезистентными, чем девственные самки. Очевидно, изменение радиочувствительности, наступающее после родов, обязано каким-то физиологическим изменениям самок, не связанным с имеющимся у них уровнем эстрогена.

В связи с приведенными в статье материалами возникает вопрос о том, не существует ли противоречия между твердо установленным фактом увеличения радиорезистентности мышей при введении им перед облучением эстрогенных веществ и отсутствием какого-либо изменения в радиочувствительности животных в силу снижения у них естественного уровня эстрогенов или при небольших количественных колебаниях этого уровня. Это, однако, лишь кажущееся противоречие. Так, еще ранее удалось показать, что увеличение вводимой животным эффективной в отношении защиты дозы эстрогена в 10 и более раз не сопровождается соответствующим повышением радиорезистентности мышей. Отсюда был сделан вывод о пороговом характере защитной реакции, вызываемой эстрогенами, о том, что эта реакция практически подчиняется правилу «все или ничего»<sup>(6)</sup>. Полученные в на-

стоящей работе данные лишь указывают на то, что имеющееся у мышей в норме количество эстрогенов с точки зрения защитного эффекта находится как бы в подпороговой зоне.

Институт биологической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
29 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. M. Patt, B. L. Straube et al., Am. J. Physiol., **159**, 269 (1949).  
<sup>2</sup> J. B. Graham, R. M. Graham, Proc. Nat. Acad. Sci., **35**, 102 (1949). <sup>3</sup> Н. И. Шапиро, Н. И. Нуждин, А. М. Кузин, Сборн. работ по радиобиол., Изд. АН СССР, 1955, стр. 16. <sup>4</sup> H. Langendorff, R. Koch, Strahlentherapie, **94**, 2, 250 (1954). <sup>5</sup> R. Rugh, H. Clugston, Rad. Res., **2**, 3, 227 (1955). <sup>6</sup> Н. И. Шапиро, А. М. Кузин, Н. И. Нуждин, Сборн. работ по радиобиол., Изд. АН СССР, 1955, стр. 51.

Ю. А. БАГАРЯЦКИЙ и Ю. Д. ТЯПКИН

# ОБ АТОМНОМ СТРОЕНИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ХРОМА В НИКЕЛЕ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 24 V 1958)

Сплавы никеля с хромом, содержащие до 30 ат. % Cr, известны как сплавы, в которых при отпуске при температурах 400—500° происходят процессы, приводящие сплав в устойчивое состояние с высоким электросопротивлением. Это состояние, так называемое К-состояние (1), может быть разрушено путем пластической деформации или нагревом до более высокой температуры (800°) с последующей закалкой. Аномальные изменения при отпуске испытывают и некоторые другие свойства (модуль упругости, теплоемкость (2)); наблюдается также некоторое изменение параметра кристаллической решетки твердого раствора при термообработке (3).

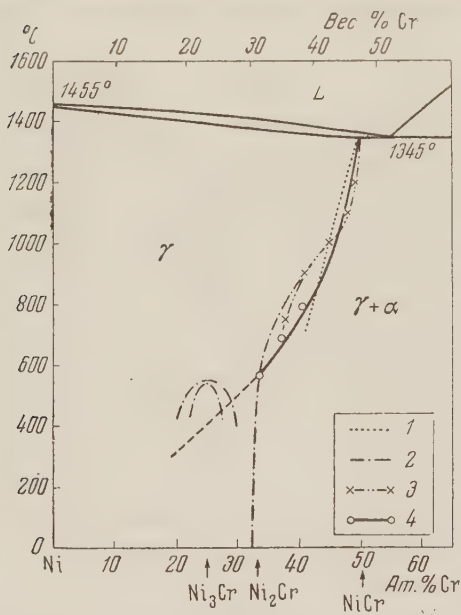


Рис. 1. Часть диаграммы состояния сплавов Ni—Cr со стороны никеля по данным работ: 1 — (14); 2 — (15), 3 — (13), 4 — (9)

Ni—Cr (9) следует, что γ-твердые растворы, содержащие более 20 % Cr, могут при температуре ниже 500° распадаться с выделением α-фазы на основе хрома (рис. 1).

Первые положительные данные о структуре сплавов Ni—Cr получены Баером (10). Он изучал рентгенографически на  $K_{\beta}$  Cr-излучении сплавов состава  $Ni_3Cr$  и  $Ni_2Cr$  после длительного отжига в водороде при 500° (длительность отжига не указана). При составе  $Ni_2Cr$  Баер наблюдал на рентгенограммах поликристаллов слабые сверхструктурные линии, возникновение которых можно было объяснить образованием в твердом растворе дальнего порядка по типу  $Pt_3Mo$ . (Структура этого соединения расшифрована в работе (11).) Для сплава состава  $Ni_3Cr$  Баер сверхструктурных линий не обнаружил. Сверхструктурные линии не обнаружены также и в нейтронографической работе (8) для сплава с 28 ат. % Cr после отжига при 480° в течение 600 час.





Расчет координат рассеивающих точек в пространстве обратной решетки по измерениям положений диффузных максимумов на снимке (см. рис. 2)

Опытные данные					Сверхструктурные отражения $\text{Ni}_2\text{Cr}$ ( $1^\circ$ )		
№ пятна	$x$ , мм	$y$ , мм	$\vartheta_{K\alpha\text{Mo}}$	$x_1 x_2 x_3$	$hkl^*_{\text{куб}}$	$HKL^*_{\text{ромб}}$	$\vartheta_{K\alpha\text{Mo}}$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	8,5	3	6,2	0,22; -0,30; 1,00	$1/3 \quad 1/3 \quad 1$	0 1 1	$6^\circ 20'$
2	0	14,5	9,7	1,16; -1,21; 0	$4/3 \quad 4/3 \quad 0$	0 4 0	$9^\circ 42'$
3	16	8,5	11,9	0,50; -0,90; 1,77	$1/3 \quad 1 \quad 5/3$	1 2 1	$11^\circ 20'$
4	21,5	7,8	14,5	0,29; -1,00; 2,28	$1/3 \quad 1 \quad 7/3$	1 4 1	$14^\circ 50'$
5	17	13,5	13,9	0,81; -1,32; 1,82	$2/3 \quad 4/3 \quad 2$	1 1 2	$13^\circ 20'$
6	8,5	-2,5	6,0	-0,30; 0,08; 1,00	$1/3 \quad 1/3 \quad 1$	0 1 1	$6^\circ 20'$
7	0	-12,5	8,4	-1,29; 0,71; 0	$4/3 \quad 2/3 \quad 0$	1 1 0	$8^\circ 25'$
8	21,5	-6	14,2	-0,83; -0,32; 2,32	$1 \quad 1/3 \quad 7/3$	1 4 1	$14^\circ 50'$
9	15	-7,5	11,1	-0,90; 0,21; 1,68	$1 \quad 1/3 \quad 5/3$	1 2 1	$11^\circ 20'$
10	14	-13	12,4	-1,43; 0,50; -1,54	?	?	?

\* Без учета знаков.

невелико, если учитывать размытость узлов и малую точность измерения положений этих максимумов ( $\pm 0,3 \div 0,5$  мм). Учитывая произвольный выбор оси типа [110] при съемке монокристаллов, следует считать, что в твердом

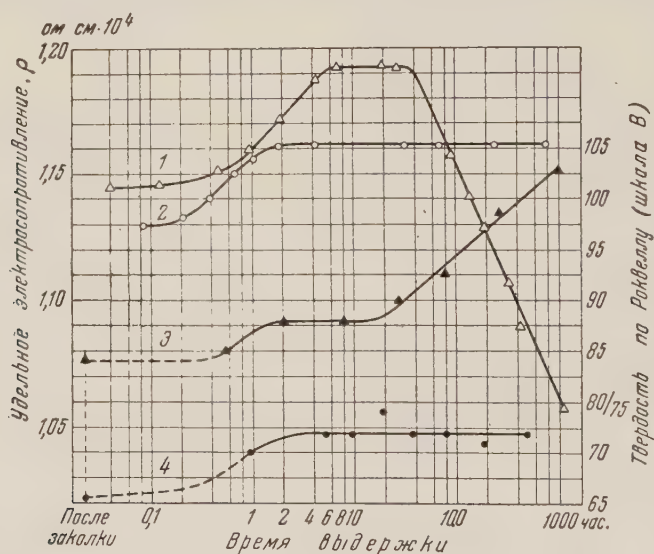


Рис. 4. Изменение электросопротивления (1 и 2) и твердости (3 и 4), закаленных с  $980^\circ$  сплавов с 25 ат. % Cr (2 и 4) и 32 ат. % Cr (1 и 3), в процессе отпуска при  $479^\circ$  ( $\rho$  измерено при температуре отпуска,  $H$  — при комнатной температуре). По данным работы (4)

дом растворе реализуются все шесть возможных ориентировок  $\text{Ni}_2\text{Cr}$  относительно кубической решетки твердого раствора.

Размытие сверхструктурных отражений позволяет грубо оценить размер областей, обладающих сверхструктурой: он имеет порядок 50 Å для обоих исследованных сплавов (после отпуска).

На рентгенограммах закаленных образцов обоих сплавов в тех местах, которых после отпуска наблюдаются слабые размытые сверхструктурные максимумы, видно некоторое усиление фона или очень сильно размытые максимумы.

Полученные результаты позволяют заключить, что в изученных сплавах Ni—Cr с 28 и 35 ат. % Cr при отпуске происходит образование субмикроструктурных областей с упорядоченной ромбической структурой  $Ni_2Cr$ , имеющей несколько возможных ориентировок относительно исходного твердого раствора. В сплаве НХ-35 полученный размер областей со сверхструктурой ( $\sim 50 \text{ \AA}$ ) характеризует, очевидно, размеры антифазных доменов; в сплаве НХ-28, где состав более далек от стехиометрического, этот размер имеют, вероятно, области, обогащенные хромом до состава, близкого  $Ni_2Cr$ . Такая трактовка находится в соответствии с нашими данными по исследованию сплавов никель—алюминий<sup>(17)</sup> и ходом изменения электропроводности и твердости нихромов при изотермическом отпуске при температурах 400—500° (рис. 4)\*.

После закалки с высокой температуры (выше 800°) в сплавах обоих составов имеет место лишь ближний порядок (по типу  $Ni_2Cr$ ) в расположении атомов разного сорта.

Итак, образование  $K$ -состояния в сплавах Ni—Cr следует, по-видимому, связывать с образованием в них субмикронеоднородности по составу и с установлением в областях, обогащенных хромом до состава примерно  $Ni_2Cr$ , порядка во взаимном расположении атомов по типу  $Pt_2Mo$ . Исходя из последних данных о диаграмме состояния<sup>(9)</sup>, не исключена возможность того, что образование областей со сверхструктурой и составом  $Ni_2Cr$  является первой стадией распада  $\gamma$ -твердого раствора с выделением  $\epsilon$ -фазы на основе хрома.

Институт металловедения и физики металлов  
Центрального научно-исследовательского  
института черной металлургии

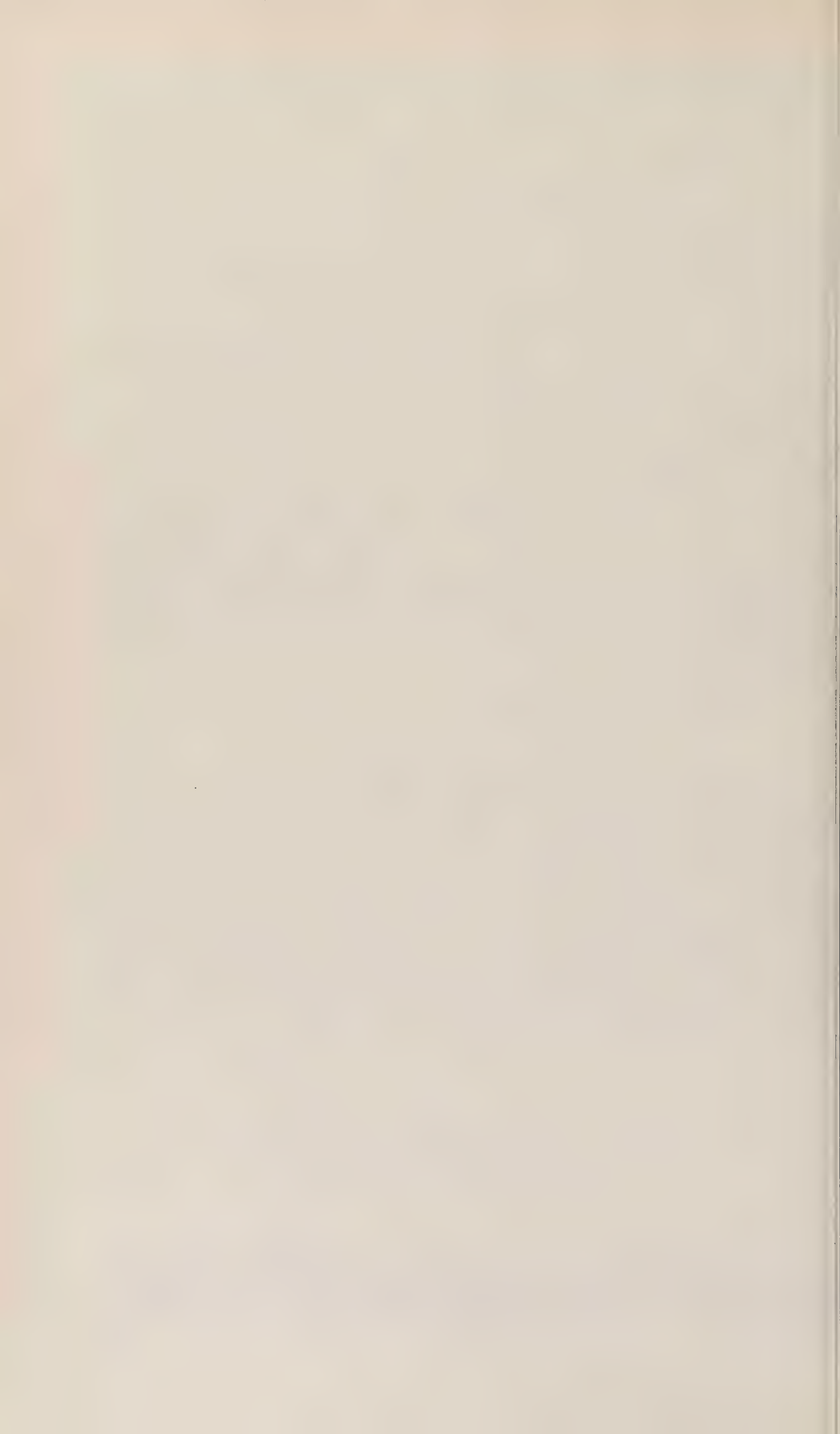
Поступило  
17 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. Thomas, Zs. f. Phys., 129, № 2, 219 (1951). <sup>2</sup> A. Taylor, K. G. Hinon, J. Inst. Metals, 81, № 4, 169 (1952—1953). <sup>3</sup> H. G. Möller, H. A. Schulte, Zs. f. Metallkunde, 48, № 2, 72 (1957). <sup>4</sup> R. Nordheim, N. J. Grant, J. Inst. Metals, 82, № 9, 440 (1953—1954). <sup>5</sup> W. Koster, P. Rocholl, Zs. f. Metallkunde, 48, № 9, 485 (1957). <sup>6</sup> И. И. Корнилов, Р. С. Минц, ДАН, 95, № 3, 43 (1954). <sup>7</sup> Ш. Ш. Ибрагимов, Б. Г. Лившиц, Физ. мет. и металловед., 4, № 2, 315 (1957). <sup>8</sup> B. W. Roberts, R. A. Swalin, J. Metals, 9, № 7, sec. 2, 845 (1957). <sup>9</sup> R. O. Williams, J. Metals, 9, № 10, sec. 2, 1257 (1957). <sup>10</sup> G. Baer, Naturwiss., 43, № 13, 298 (1956). <sup>11</sup> K. Schubert et al., Naturwiss., 43, № 11, 248 (1956). <sup>12</sup> Ю. А. Багаряцкий, Докторская диссертация, Московск. инж.-физ. инст., 1953. <sup>13</sup> A. Taylor, R. W. Floyd, J. Inst. Metals, 80, № 11, 577 (1951—1952). <sup>14</sup> Metals Handbook, ASM, 1948, p. 1195. <sup>15</sup> И. И. Корнилов, Железные сплавы, 3, 1956. <sup>16</sup> Ю. А. Багаряцкий, Физ. мет. и металловед., 1, № 2, 330 (1955). <sup>17</sup> Ю. А. Багаряцкий, Ю. Д. Япкина, ДАН, 108, № 3, 451 (1956).

\* Для сплава с составом, близким к  $Ni_2Cr$ , вслед за первоначальным возрастанием электропроводности и твердости при дальнейшем увеличении времени отпуска следует второе изменение этих свойств (рост антифазных доменов), для сплава  $Ni_3Cr$  достигается насыщение (затруднение дальнейшего роста изолированных областей, обогащенных хромом).





Ю. А. ЖДАНОВ, Г. А. КОРОЛЬЧЕНКО и С. И. УВАРОВА

## НОВЫЕ УГЛЕРОДЗАМЕЩЕННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ГЛЮКОЗЫ

(Представлено академиком А. И. Опариным 4 VI 1958)

Ранее нами были синтезированы различные углеродзамещенные производные глюкозы, включающие такие радикалы, как нафтил, толил, дифенил, тиенил, фенол, *n*-анизил и др. (<sup>1</sup>). Общим методом получения подобных соединений явился магнийорганический синтез.

В настоящей работе описывается синтез *o*-анизилтетраацетилглюкозы и ее бром- и нитропроизводных. Полученное нами прежде нитропроизводное *n*-анизилтетраацетилглюкозы было подвергнуто восстановлению до соответствующего амина. Следует отметить, что лучшим методом восстановления явилось гидрирование в присутствии никеля Ренея; другие способы (восстановление цинком, железом, оловом) не дали четких результатов.

Синтезированная 3-амино-*n*-анизилтетраацетилглюкоза была переведена в соответствующие бензоил- и толуолсульфопроизводные. Ее диазотированный продукт подвергался азосочетанию с анилином, фенолом,  $\beta$ -нафтолом.

### Экспериментальная часть

***o*-Анизилтетраацетилглюкоза.** К эфирному раствору *o*-анизилмагнийбромида, полученному из 3,93 г (0,16 моля) магния и 30,62 г (0,16 моля) *o*-броманизола, прибавлялся раствор 5 г (0,014 моля)  $\alpha$ -хлортetraацетилглюкозы в абс. эфире. Смесь нагревалась в течение 5 час. на водяной бане, после охлаждения разлагалась водой и разбавленной уксусной кислотой. Водный слой отделялся, досуха упаривался при пониженном давлении и ацетилировался 150 мл уксусного ангидрида и 5 г безводного ацетата натрия. Реакционная смесь выливалась в холодную воду и оставлялась до полного разложения избытка уксусного ангидрида. Раствор экстрагировался эфиром; эфирная вытяжка промывалась водой, раствором бикарбоната натрия, сушилась прокаленным сульфатом натрия и обесцвечивалась животным углем. После упаривания эфира получено 2,44 г (42% теоретически) *o*-анизилтетраацетилглюкозы в виде светлого прозрачного сиропа.

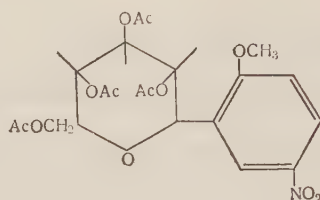
Вещество растворимо в эфире, метиловом и этиловом спирте, уксусной кислоте; нерастворимо в воде. При деструктивном окислении щелочным перманганатом выделена *o*-анизоиная кислота. Вещество описывается в предыдущей работе.

Найдено %: С 57,26; Н 6,33  
C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>. Вычислено %: С 57,53; Н 5,99

**5-нитро-2-метоксибензилтетраацетилглюкоза.** К раствору 13,2 г трехводного нитрата меди в 18,6 мл уксусного ангидрида и 8 мл уксусной кислоты добавлялся по каплям при взбалтывании в течение 10 мин. раствор 3 г *o*-анизилтетраацетилглюкозы в 16 мл уксусного ангидрида и 10 мл уксусной кислоты. Реакционная смесь нагревалась на водяной бане до 65—75°. После окончания реакции смесь выливалась в 400 мл ледяной воды при энергичном размешивании. Через полчаса вещество извлека-

лось эфиром; эфирные вытяжки промывались раствором бикарбоната натрия, водой, затем высушивались над хлористым кальцием. После отгонки эфира получено 2,39 г (72,7% теории) сиропообразной 5-нитро-2-метоксифенилтетраацетилглюкозы.

При деструктивном окислении получена и идентифицирована 5-нитро-2-метоксибензойная кислота. При анализе найдено 3,24% азота (вычислено 2,89%). Вещество описывается впервые. Его строение представляется следующей формулой:

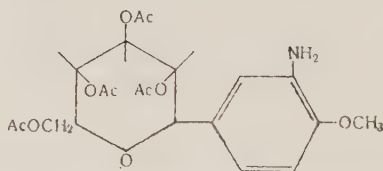


**5-бром-2-метоксифенилтетраацетилглюкоза.** К раствору 2 г (0,0046 моля) *o*-анизилтетраацетилглюкозы в 30 мл ледяной уксусной кислоты добавлялся раствор 3,75 г (0,023 моля) брома в 10 мл уксусной кислоты. Смесь оставлялась на час, после чего была вылита в холодную воду. Продукт реакции экстрагировался эфиром, эфирные вытяжки промывались слабым раствором щелочи, водой, сушились безводным сульфатом натрия. После отгонки эфира получено 1,82 г (76,7% теории) сырого продукта.

После перекристаллизации из изопропилового спирта получена 5-бром-2-метоксифенилтетраацетилглюкоза в виде белоснежных кристаллов с т. пл. 147—148°. Продукт хорошо растворим в обычных органических растворителях. При анализе на галоид найдено 16,19% брома (вычислено 15,47%). Вещество описывается впервые.

**3-амино-*n*-анизилтетраацетилглюкоза.** Описанная ранее (1) 3-нитро-*n*-анизилтетраацетилглюкоза была подвергнута восстановлению водородом в присутствии никеля Ренея, который получался обычным способом, путем обработки крепкой щелочью сплава, содержащего 40% никеля.

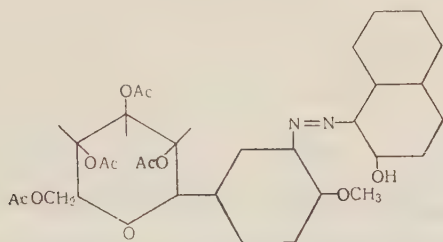
В колбу, снабженную механической мешалкой, помещалось по 1 г указанного нитросоединения и никеля Ренея, а также 40 мл воды. При обычных условиях температуры и давления в реакционную смесь пропускался водород из аппарата Киппа. Восстановление заканчивалось через 6—7 час. Раствор фильтровался. Осадок перекристаллизовывался из небольшого количества водного этанола. Выход вещества 0,6 г (64% теории). Синтезированная 3-амино-*n*-анизилтетраацетилглюкоза представляет собой кристаллический продукт кремового цвета с т. пл. 154—157°. При определении азота по Кьельдалю найдено 3,15% (вычислено 3,17%). Вещество описывается впервые.



Наличие аминогруппы подтверждено реакцией диазотирования и последующего азосочетания. В три пробирки помещалось по 0,1 г полученного амина и добавлялось по 3 мл этилового спирта и капле соляной кислоты. Смесь охлаждалась до 5°, после чего в пробирки добавлялось по 2—3 капли раствора нитрита натрия. Вслед за этим в пробирки с диазораствором прибавляли по несколько капель, соответственно, солянокислого анилина в воде, фенола в щелочи,  $\beta$ -нафтола в щелочи. Во всех случаях образовались



красители желто-оранжевого цвета. Для последнего случая строение представляется следующим образом:

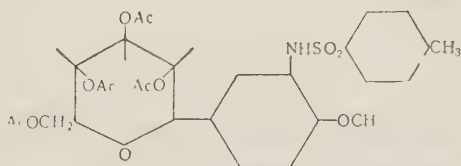


Бензоил-3-амино-*n*-анизилтетраацетилглюкоза. 0,2 г исходного амина растворялись в 5 мл сухого пиридина. К раствору добавлялся трехкратный избыток хлористого бензоила (0,2 г). Смесь оставлялась стоять 4 часа, после чего выливалась в воду. Выпавший продукт отфильтровывался и перекристаллизовывался из этилового спирта. Выход 0,1 г (41,6% теории).

Вещество кристаллизуется в виде серебристых чешуек с т. пл. 162°. При анализе по методу Кьельдаля найдено 2,36% азота (вычислено 2,38%). Вещество описывается впервые.

3-толуолсульфамино-*n*-анизилтетраацетилглюкоза. 0,2 г 3-амино-*n*-анизилтетраацетилглюкозы растворялись в 5 мл сухого пиридина. К полученному раствору добавлялось 0,2 г *n*-толуолсульфохлорида. Через 4 часа смесь выливалась в воду, взятую в большом избытке. Выпавший продукт отфильтровывался и перекристаллизовывался из этилового спирта. Выход 0,11 г (41% теории).

Вещество кристаллизуется в виде белых серебристых чешуек с т. пл. 161°. При анализе по методу Кьельдаля найдено 2,41% азота (вычислено 2,41%). Вещество описывается впервые. Его строение представлено следующей формулой



Ростовский-на-Дону государственный университет

Поступило  
2 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Ю. А. Жданов, Усп. хим., 25, в. 9, 1165 (1956). <sup>2</sup> Ю. А. Жданов, Л. И. Щербакова, Т. Н. Егорова. ДАН, 83, № 3, 403 (1952).

Б. А. ЗАХАРОВ, В. И. ИВАНОВ, Г. А. КРЫЛОВА и Н. Г. ВЬЮНОВА

## МОЛЕКУЛЯРНАЯ ГОМОГЕННОСТЬ И СВОЙСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 3 VI 1958)

Одно время установилось мнение, что молекулярный вес целлюлозы как высокомолекулярного соединения ( $1^{-4}$ ), составляет ( $5$ ) около 500 000. Исследования торможения окислительной деградации целлюлозы и вискозиметрические измерения привели к величине молекулярного веса ( $6^{-8}$ ) близкой 1 600 000; это значение было подтверждено в недавних работах ( $9^{-11}$ ). Еще в 1939 г. были сделаны странные, трудно объяснимые наблюдения ( $12^{-13}$ ): свойства прочности натуральных целлюлозных волокон в твердом состоянии обнаруживаются при среднем молекулярном весе ( $\bar{M}$ ) около 32 000 и быстро возрастают с повышением  $\bar{M}$  до 113 000; затем, при повышении  $\bar{M}$  до 160 000, происходит все менее резкое возрастание; дальнейшее повышение  $\bar{M}$  не оказывает влияния на прочность.

Было также установлено ( $14, 15$ ), что целлюлоза гетерогенна по длине цепных молекул. Поэтому указанную величину молекулярного веса следует рассматривать как среднее значение, определенно зависящее от метода измерения.

Общее представление о гетерогенности целлюлозы дает средний коэффициент неоднородности  $\bar{U}$

$$\bar{U} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1,$$

где  $\bar{M}_w$  и  $\bar{M}_n$  — соответственно средневесовой и среднечисленные молекулярные веса. Для гомогенной целлюлозы  $\bar{U} = 0$ .

В современных исследованиях гетерогенность целлюлозы более полно и точно математически описывается через функции интегрального и дифференциального распределения ( $16$ ).

В настоящее время делаются отдельные попытки оценить изменения гетерогенности в различных процессах выделения и переработки целлюлозы и связать гетерогенность с качеством целлюлозы и свойствами целлюлозных изделий. Основным результатом этих исследований является рекомендация освобождать целлюлозу от очень коротких и очень длинных цепных молекул. Предложенная оценка гетерогенности и ее связи с механическими свойствами пленок эфиров целлюлозы с помощью фактора формы кривой распределения массы является довольно сложной и мало перспективной.

Мы поставили целью подробнее детализировать проблему длины цепных молекул посредством уточнения понятий и значения гомогенности целлюлозы. По нашим представлениям, решающее значение имеют следующие две характеристики гомогенности, получаемые по кривой распределения массы: степень гомогенности (монодисперсность) выявляет физическую сущность явления — преимущественное концентрирование вещества вблизи максимума на кривой распределения массы; эта характеристика описывается высотой и основанием максимума на кривой. Вторая характеристика

определяется значением степени полимеризации ( $P$ ), отвечающим максимуму.

Следующие соображения указывают на решающее значение молекулярной гомогенности для свойств прочности искусственных волокон. Цепные молекулы целлюлозы, обладающие одинаковой длиной, будут иметь в растворе одинаковую форму. Поэтому вязкость такого гомогенного по молекулам раствора будет при различных концентрациях однородна в каждой элементарной единице объема раствора. В свою очередь, однородная вязкость прядильного раствора обеспечит в процессе прядения искусственных волокон большую равномерность ориентации и высокую однородность упа-

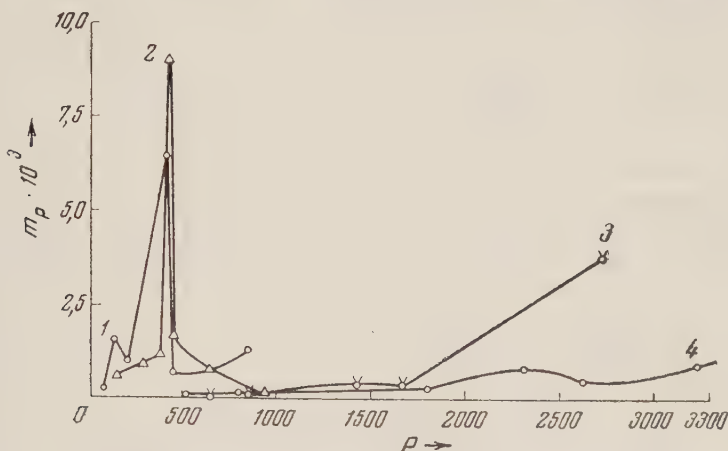


Рис. 1. Молекулярная гомогенность целлюлозы, выраженная как функция распределения массы  $m_p = f(P)$ . 1 — гомогенизация хлопковой целлюлозы с помощью разбавленной азотной кислоты; 2 — гомогенность целлюлозы искусственного волокна мериль с разрывной длиной 54 км; 3 — гомогенность древесной целлюлозы, полученной по хлорщелочному методу (бумага из этой целлюлозы имеет разрывную длину 9 км); 4 — гетерогенность исходной хлопковой целлюлозы

ковки молекул в элементарном волокне, что должно привести к высокому значению свойств прочности волокна. Как известно, высокая прочность волокна связана с равномерным распределением приложенного напряжения (<sup>17</sup>). Это равномерное распределение приобретает предельное значение в случае гомогенного волокна, приготовленного из гомогенной целлюлозы.

Из высказанных представлений следует, что надмолекулярная структура целлюлозы (взаимное расположение молекул и межмолекулярные связи) должна определяться и может регулироваться величиной молекулярной гомогенности.

Для экспериментальной проверки выдвинутых представлений нами использован следующий путь. Фракционируя по методу осаждения (<sup>18</sup>) нитроэферы, полученные из целлюлозы в готовых изделиях (натуральные или искусственные волокна, бумаги) и обладающие понижающейся величиной свойств прочности, мы должны получить диаграммы распределения массы, показывающие понижение молекулярной гомогенности.

Из кривой 2 рис. 1 следует, что высокой разрывной длине волокна мериль (54 км) отвечает высокая степень гомогенности при  $P=450$ . Кривая 3 рис. 1 показывает значительную гомогенность хлорщелочной целлюлозы при  $P=2800$ . Бумага, изготовленная из этой целлюлозы, обладает высокой разрывной длиной (9 км).

Наши исследования показали наличие у ряда целлюлоз высокой степени гомогенности при следующих значениях степени полимеризации: шведские кордные целлюлозы 900—1200, канадская кордная целлюлоза 2000, отече-



ственная целлюлоза (сульфатная целлюлоза, облагороженная по методу ИОХ) 850, сырьевая небеленая целлюлоза 2800. Ацетатцеллюлозные пленки имеют среднюю степень гомогенности при  $P = 250$ .

Вполне естественно возникает вопрос, какие пути имеются для контролируемого изменения молекулярновесовой гетерогенности с целью получения высокой степени гомогенности при заданном значении степени полимеризации. Наши перерасчеты экспериментальных данных<sup>(19)</sup> по фракционированию выявили, что гидролиз с разбавленной соляной кислотой и щелочное предсозревание не обеспечивают получение целлюлозы с высокой степенью гомогенности.

Мы провели обработку хлопковой целлюлозы, приготовленной по Корей и Грей (ее гетерогенность показывает кривая 4 рис. 1), разбавленной азотной кислотой. Как видно на рис. 1 (кривая 1), хлопковая целлюлоза приобрела высокую степень гомогенности при  $P = 400$ . Эффект гомогенизации также установлен и с древесной целлюлозой.

Полученные результаты являются первым подтверждением значения гомогенности целлюлозы для прочности и указывают на один из возможных путей достижения требуемой гомогенности.

Следует полагать, что молекулярная гомогенность имеет важное значение для химических и физических свойств целлюлозы и поведения природных и синтетических высокомолекулярных соединений.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
25 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> B. Tollens, цит. по Handbuch der Kohlenhydrate, Leipzig, 1914. <sup>2</sup> E. Berthel, R. Klaye, Zs. ges. Schiess. u. Sprengstoff, **2**, 381 (1907). <sup>3</sup> H. Ost, Zs. angew. Chem., **24**, 1892 (1911). <sup>4</sup> J. Boeseken, Rec. Trav. Chim., **35**, 320 (1915). <sup>5</sup> H. Staudinger, G. Daumiller, Lieb Ann., **529**, 219 (1937). <sup>6</sup> О. П. Голова, И. И. Николаева, ДАН, **29**, 581 (1940). <sup>7</sup> О. П. Голова, В. И. Иванов, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 279. <sup>8</sup> В. И. Иванов, О. П. Голова, Б. А. Захаров, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 408. <sup>9</sup> G. Meyerhoff, Naturwiss., **41**, 13 (1954). <sup>10</sup> M. Marx, Makromol. Chem., **16**, 157 (1955). <sup>11</sup> T. E. Tammell, Svensk Papperstidn., **24**, 836 (1957). <sup>12</sup> H. Staudinger, J. Jurisch. Zellwolle, Kunstseide, Seide, **44**, 375 (1939). <sup>13</sup> H. Staudinger, J. Jurisch. Zellwolle, Kunstseide, Seide, **44**, 377 (1939). <sup>14</sup> H. Staudinger, Ber., **59**, 3019 (1926). <sup>15</sup> G. V. Schulz, Zs. Elektrochem., **44**, 102 (1938). <sup>16</sup> В. И. Иванов, Б. А. Захаров, Бум. пром., № 2, 5 (1954). <sup>17</sup> P. H. Hermans, Koll. Zs., **108**, 177 (1944). <sup>18</sup> R. L. Mitchell, Ind. and Eng. Chem., **45**, 2526 (1953). <sup>19</sup> Y. Siegwart, L. Rebenfeld, E. Pascu, Text. Res. J., **25**, 1001 (1955).

Академик АН АзербССР Ю. Г. МАМЕДАЛИЕВ, М. М. ГУСЕЙНОВ  
и Ф. А. МЕХТИЕВА

## ПОЛУЧЕНИЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА ХЛОРИРОВАНИЕМ МЕТАНА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

Четыреххлористый углерод применяется в качестве растворителя масел, мол, парафина и других органических веществ, служит исходным материалом в производстве хладагента — фреон, входит в состав различных огне-взрывоопасных композиций и служит исходным веществом для синтеза энанта. В настоящее время основным методом производства четыреххлористого углерода является метод, основанный на реакции хлорирования сероуглерода, отличающийся сложностью технологического процесса и взрывоопасностью.

Одним из авторов настоящей статьи еще в 1936 г. был разработан и испытан в полупромышленном масштабе метод получения четыреххлористого углерода (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>) каталитическим хлорированием метана в присутствии углеродистого газа, играющего роль разбавителя с целью избежания взрывного характера реакции. С этой же целью на установках, описанных в литературе (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>), предусматривается хлорирование в условиях образования всех изомеризованных метана и ступенчатое хлорирование.

Исследования в области каталитического хлорирования алканов, проведенные до настоящего времени, предусматривают прохождение реакции в присутствии неподвижного слоя катализатора или расплавленных солей. Включение составляет работа А. В. Топчиева с сотр. (<sup>6</sup>) по хлорированию пропана на движущемся контакте. Строго говоря, исследования последних авторов не могут быть отнесены к категории каталитических процессов, ибо движущийся контакт представлял собой плавящийся камень — муллит, играющий роль химически инертного теплоносителя.

Цепной механизм реакции хлорирования алканов и ее сильно экзотермический характер исключает возможность моделирования процесса, вследствие чего осуществление процесса в больших реакторных системах сопровождается серьезными осложнениями. При проведении реакции хлорирования в условиях избытка хлора в реагирующей смеси реакция сопровождается частыми взрывами с образованием сажи, что нарушает нормальное течение реакций. С целью избежания взрывного характера реакции хлорирования различными авторами было предложено разбавлять реагирующую смесь инертными газами — азотом, хлористым водородом, углеродистым газом и т. д. Разбавление реагирующей смеси инертными газами, хотя и устраняет опасность взрыва, но создает дополнительные трудности, связанные с конденсацией продуктов из разбавленной газовой смеси, циркуляцией инертного газа и др.

Наиболее эффективным приемом, устраняющим указанные выше недостатки, является проведение реакции галогенирования в кипящем слое мелкодисперсного катализатора. При применении этого приема, предложенного нами, в результате соударения радикалов и атомов с частицей порошкообразного катализатора происходит торможение цепной реакции галогенирования и прекращение ее взрывного развития.

В этой связи нами были проведены исследования по получению четыреххлористого углерода хлорированием природного газа в кипящем слое катализатора в широком интервале изменения параметров процесса. Присущим природным газом, примененным в этом исследовании, служил газ из месторождения Дуванна АзербССР, содержащий в своем составе 97—98% метана. Из испытанных катализаторов наибольшей активностью отмечалась пемза. Вследствие чего приведенные данные относятся к этому катализатору. Опыты проводились на установке, изображенной на рис. 1.

Природный газ из баллона 1, проходя через регулятор скорости 2, поглощается с серной кислотой 3, флютометр 4 и склянку с четыреххлористым углеродом 5, поступает в нижнюю часть реактора 6, играющего роль смесителя. Аналогичный путь проходит хлор. Нижняя часть реактора отделена от основной части стеклянным фильтром. Этот фильтр играет роль регулятора

Таблица 1

Характеристика опытов	№№ опытов				
	7	8	6	15	5
<b>Условия опыта</b>					
температура, °C	380	400	420	380	410
мол. соотно. $\text{CH}_4:\text{Cl}_2$	1:4	1:4	1:4	1:4	1:4
скорость $\text{CH}_4$ , л/час	6,35	6,35	6,35	7,8	6,35
скорость $\text{Cl}_2$ , л/час	25,4	25,4	25,4	31,1	25,4
время контакта, сек.	5,1	5,0	4,9	4,2	4,9
продолж. опыта, час.	3,5	3,0	3,0	3,0	3,0
<b>Взято в реакц. (н. т. д.):</b>					
$\text{CH}_4$	20,4	17,4	17,4	21,4	17,4
$\text{Cl}_2$	81,6	69,8	69,8	85,6	69,8
<b>Получено</b>					
катализат, г	140	96,4	79	142	109
$\text{HCl}$ , г	132	104	125	140	113
$\text{Cl}_2$ , г	2	20	25	2,4	8,0
газ, л	0,8	0,4	—	—	—
<b>Свойства катализата</b>					
$d_4^{20}$	1,6028	1,6028	1,6071	1,5905	1,5905
$n_D^{20}$	1,4608	1,4640	1,4650	1,4616	1,4616
<b>Фракц. состав</b>					
н. кип., °C	59	72	72	59	63
фракция 59—63° — выход, %	0,2	—	—	1,7	—
фракция 63—74° — выход, %	6,4	1,6	5,2	8,8	6,6
$d_4^{20}$	1,5699	1,5710	1,5712	1,5695	1,5695
$n_D^{20}$	1,4582	1,4588	1,4589	1,4584	1,4584
фракция 74—78° — выход, %	85,8	88,5	83,6	82,0	86,5
$d_4^{20}$	1,5940	1,5932	1,5940	1,5942	1,5942
$n_D^{20}$	1,4615	1,4614	1,4613	1,4612	1,4612
<b>Остаток</b>					
выход, %	5,6	9,0	10,0	5,0	6,1
потери, %	2,0	0,9	1,2	2,5	0,8
<b>Материальный баланс по хлору, %</b>					
в катализате	49,0	41,0	33,0	48,2	45,4
на образование $\text{HCl}$	49,2	45,6	54,7	50,2	49,7
свободный $\text{Cl}_2$	0,8	8,0	11,3	0,9	3,6
потери	1,0	5,4	1,0	0,7	1,3



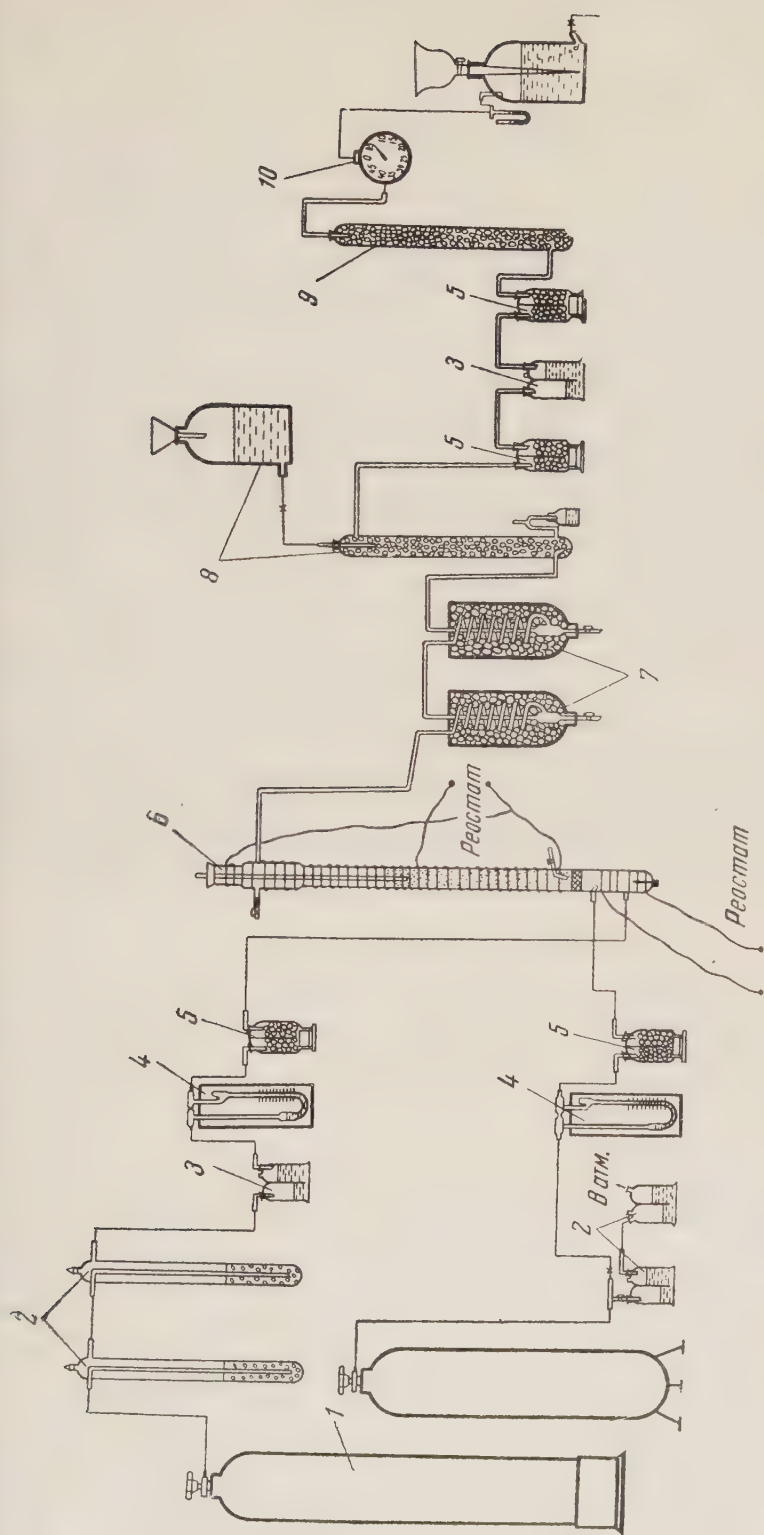


Рис. 1

равномерной подачи смеси в реакционную зону, а также устраняет возможность попадания катализатора в смеситель.

Смесь хлора и метана через фильтр поступает в реактор с кипящим слоем порошкообразного катализатора. Реактор представляет собой стеклянную трубку диаметром 3 см и длиной 100 см, обогреваемую с помощью электрической обмотки. Температура реактора регулируется лабораторным автотрансформатором и измеряется термометром, помещенным внутри реактора.

Продукты из реактора поступают в приемники-холодильники 7, охлаждаемые смесью льда и соли. Отходящие газы для освобождения от хлоридного водорода проходят через колонку 8, орошаемую водой. Освобожденные от хлористого водорода газы, проходя через склянку с хлористым кальцием, поступают в угольный адсорбер 9 для улавливания несконденсировавшейся части продуктов реакции и собираются в газометр 11.

После опыта производился анализ промытых вод на содержание хлора и хлористого водорода, а катализатор подвергался детальному исследованию. Результаты типичных опытов приведены в табл. 1.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, при температуре 380—400°C соотношении  $\text{Cl}_2 : \text{CH}_4 = 4 : 1$  и времени контакта 5 сек. в кипящем слое мелкодисперсной пемзы хлор полностью вступает в реакцию, образуя 90% четыреххлористого углерода. Остаток 5—10% содержит в своем составе главным образом тетрахлорэтилен и гексахлорэтан.

Разработанный метод синтеза четыреххлористого углерода хлорирования метана в кипящем слое катализатора может быть применен также для испаряющегося хлорирования других алканов.

Поступило  
18 VI 1958

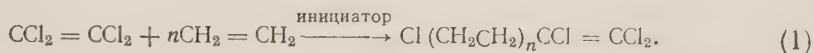
#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ю. Г. Мамедалиев, Сборн. науч. тр. Азерб. нефт. иссл. инст., Баку, 1936, стр. 7. <sup>2</sup> Ю. Г. Мамедалиев, А. М. Кулиев, Х. А. Григорьян, А. Б. Тертерян, Тр. Отд. физ.-техн. наук и нефти АН АзербССР, 1, 102 (1955). <sup>3</sup> W. Hirschkind, Ind. and Eng. Chem., 41, № 12, 2749 (1949). <sup>4</sup> L. F. Hatcher, Petr. Refiner, 33, № 12, 136 (1954). <sup>5</sup> А. В. Топчиев и др., ДАН, 116, № 5, 800 (1957).

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, член-корреспондент АН СССР Р. Х. ФРЕЙДЛИНА  
и А. Б. БЕЛЯВСКИЙ

## ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ТЕТРАХЛОРЕТИЛЕНОМ

Хлоролефины, неспособные к полимеризации, могут вступать в реакцию теломеризации с олефинами. При этом хлоролефины играют роль переносчи- в цепи реакции и поставляют молекулам теломеров концевые группы. еди реакций этого типа большой интерес представляет теломеризация лена с тетрахлорэтиленом как путь синтеза реакционноспособных тет- хлоралкенов, содержащих четное число атомов углерода в молекуле тема (1)).



ожно предположить, что тетрахлоралкены, полученные этим путем, позво- т осуществить синтез разнообразных полифункциональных соединений гного ряда, подобно тому, как из  $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -тетрахлоралканов, получаемых омеризацией этилена с четыреххлористым углеродом, синтезируются нообразные би- и полифункциональные соединения нечетного ряда (свод- этих реакций см. (1)). Следует отметить, что соединения, содержащие  $\text{I}_2 = \text{CCl}$ -группу ранее были трудно доступны; даже получение их из единений, содержащих  $\text{CH}=\text{CCl}_2$ -группу является многостадийным про- ссом, например по схеме (2):



акция теломеризации этилена с тетрахлорэтиленом должна привести к ттезу соединений, содержащих трихлорвинильную группу, в одну ста- о. Об этой реакции имеется упоминание в патенте (2). Реакция проводи- сь в присутствии перекиси бензоила при 115° и 95 атм. Из смеси продук- был выделен лишь тетрахлоргексен, кипевший в широких пределах пературы.

Нами реакция этилена с тетрахлорэтиленом проводилась под давлением 50 до 200 атм. в присутствии воды и без воды; в качестве инициаторов и испытаны перекись бензоила, перекись третичнобутила, азодинитрил -изомасляной кислоты и азоаминобензол. Во всех случаях проведение кции в присутствии воды давало большую конверсию тетрахлорэтилена. чшими из испытанных инициаторов оказались перекиси.

Исследование показало, что тетрахлорэтилен является менее реакцион- способным переносчиком цепи реакции, чем, например, четыреххлори- й углерод или хлороформ. Так, конверсия тетрахлорэтилена в лучших тах составила лишь 20% при условиях многократного добавления ини- тора в процессе реакции. На инертность тетрахлорэтилена указывает факт, что при повышении давления быстро растет содержание высших рохлоралкенов в смеси продуктов реакции. Фракционирование смеси дуктов реакции показало, что низшие  $\alpha, \alpha, \beta, \omega$ -тетрахлоралкены ( $n = ,2$ ) легко выделяются в индивидуальном виде. Высшие фракции содержат очные продукты реакции, от которых трудно освободиться. Несмотря



на указанные трудности, нам удалось получить тетрахлоралкены, содержащие 4, 6, 8 атомов углерода в молекуле и изучить некоторые их химические превращения.

Взаимодействием тетрахлоралкенов ( $n = 2,3$ ) с диэтиламином получены диэтиламинопроизводные строения:  $(C_2H_5)_2N(CH_2CH_2)_nCCl = CCl_2$ , чем доказываются наличие в молекуле лишь одной хлорметильной группы.

При действии металлического натрия на полученные основания выделены ацетиленовые производные строения:  $(C_2H_5)_2N(CH_2CH_2)_nC \equiv CH$ , чем доказываются наличие трихлорвинильной группы (ср. с (3)).

В отличие от высших тетрахлоралкенов 1,1,2,4-тетрахлорбутен-1 при взаимодействии с диэтиламином дегидрохлорируется с образованием 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3.

## Экспериментальная часть

Реакция теломеризации тетрахлорэтилена с этиленом. В качающийся автоклав из нержавеющей стали емкости 2700 мл загружено 1000 мл тетрахлорэтилена (1620 г), 500 мл воды и введен этилен до давления 50 атм. Смесь нагрета до температуры  $140^\circ$ . При этой температуре и давлении через каждые полтора часа добавлялось 20 мл раствора перекиси третичнобутила в тетрахлорэтилене. Всего за 15 часов прибавлено 12 г перекиси в 200 мл тетрахлорэтилена. Продукты двух опытов были объединены, получено всего 4185 г смеси. Для фракционирования взято 2400 г смеси.

После отгонки 1782 г тетрахлорэтилена получен остаток 618 г, который фракционировали в вакууме. Получено: I фракция  $35-65^\circ/22$  мм 108 г; II фракция  $60-90^\circ/10$  мм 95 г; III фракция  $90-115^\circ/10$  мм 144 г; IV фракция  $96-110^\circ/2$  мм 50 г; V фракция  $111-130^\circ/2$  мм 27 г; VI фракция, остаток 173 г.

После вторичной перегонки на колонке из фракции II, III, IV были выделены соответственно:

а) 1,1,2,4-Тетрахлорбутен-1 (77 г). Т. кип.  $66^\circ/9$  мм,  $n_D^{20}$  1,5144,  $d_4^{20}$  1,4708. Найдено  $MR$  39,69. Для  $C_4H_4Cl_4F$  вычислено  $MR$  39,67.

Найдено %: С 24,93; 24,98; Н 2,17; 1,98  
Вычислено %: С 24,77; Н 2,08

б) 1,1,2,6-Тетрахлоргексен-1 (130 г). Т. кип.  $103-104^\circ/8,5$  мм,  $n_D^{20}$  1,5090,  $d_4^{20}$  1,3551. Найдено  $MR$  48,92. Для  $C_6H_8Cl_4F$  вычислено  $MR$  48,91.

Найдено %: С 32,67; 32,68; Н 3,77; 3,79  
Вычислено %: С 32,47; Н 3,63

Литературные данные (2): т. кип.  $99-103^\circ/10$  мм,  $n_D^{25}$  1,5060,  $d_4^{25}$  1,3451.

в) 1,1,2,8-Тетрахлороктен-1 (27 г). Т. кип.  $111-112^\circ/2$  мм,  $n_D^{20}$  1,5060,  $d_4^{20}$  1,2206. Найдено  $MR$  58,26. Для  $C_8H_{12}Cl_4F$  вычислено  $MR$  58,63.

Найдено %: С 39,34; 39,40; Н 4,68; 4,69  
Вычислено %: С 38,43; Н 4,83

Промежуточные фракции и остаток не исследовались.

1,1,2-Трихлорбутадиен-1,3. Раствор 90 г (0,46 моля) 1,1,2,4-тетрахлорбутена-1 в 67 г (0,92 моля) диэтиламина помещен в три стеклянные ампулы. Ампулы нагревали до  $22-25^\circ$  и при этой температуре выдерживали в течение 48 час. Выпавший хлоргидрат отделен, раствор промыт слабым раствором кислоты, высушен над сернистым натрием и перегнан. Получено

но 51 г (70,5% от теории) 1,1,2-трихлорбутадиена-1,3, т. кип. 75°/80 мм,  $d_4^{20}$  1,5355,  $d_4^{20}$  1,3733. Найдено  $MR$  35,72. Для  $C_4H_3Cl_3F_2$  вычислено  $R$  34,34.

Найдено %: С 30,61; 30,25; Н 2,15; 1,97  
Вычислено %: С 30,51; Н 1,92

1,2-Трихлорбутидиен-1,3 легко полимеризуется.

1,1,2-Трихлор-6-диэтиламиногексен-1. В автоклав нержавеющей стали загружено 44 г (0,2 моля) 1,1,2-6-тетрахлоргексена-1, 1 г (0,4 моля) диэтиламина и 50 мл метилового спирта. Смесь нагревалась при температуре 95—105° 6 час и обрабатывалась обычным образом. Основное вещество высушено над  $Na_2SO_4$  и перегнано. Получено 43,2 г 1,1,2-трихлор-6-диэтиламиногексена-1, т. кип. 128,5°/9 мм,  $n_D^{20}$  1,4860,  $d_4^{20}$  1,1175. Найдено  $R$  66,45. Для  $C_{10}H_{18}Cl_3NF$  вычислено  $MR$  66,45.

Найдено %: С 46,33; 46,42; Н 7,88; 7,13  
Вычислено %: С 46,44; Н 7,02

гидрат, т. пл. 187° (из спирта)

Найдено %: С 40,77; 40,79; Н 6,63; 6,67  
Вычислено %: С 40,69; Н 6,49

1,1,2-Трихлор-8-диэтиламинооктен-1. В автоклав нержавеющей стали загружено 95 г фракции тетрахлороктена, т. кип. 0—114°/2 мм, 60 г (0,76 моля) диэтиламина и 50 мл метилового спирта. Смесь нагрета при 95—105° в течение 6 час. После обычной обработки основные продукты отделены от нейтральных. Нейтральные продукты (15 г) не выделялись. При перегонке основных продуктов получено 28 г 1,1,2-трихлор-8-диэтиламинооктена-1, т. кип. 147°/5 мм,  $n_D^{20}$  1,4855;  $d_4^{20}$  1,0835. Найдено  $MR$  75,90. Для  $C_{12}H_{22}NCl_3F$  вычислено  $MR$  75,69.

Найдено %: С 50,46; 50,56; Н 7,82; 7,81  
Вычислено %: С 50,27; Н 7,73

гидрат, т. пл. 116° (из ацетона)

Найдено %: С 44,83; 44,72; Н 7,19; 7,19  
Вычислено %: С 44,59; Н 7,17

6-Диэтиламингексин-1. В трехгорлую колбу загружено 34 г (0,34 моля) мелкоизмельченного металлического натрия и 30 мл эфира, при перемешивании добавлено небольшое количество 1,1,2-трихлор-6-диэтиламингексена-1 в растворе эфира. Через 2—3 мин. самопроизвольно началась реакция и тогда был добавлен по каплям остальной раствор 1,1,2-трихлор-6-диэтиламингексена-1, всего 21 г (0,085 м) в 25 мл эфира. Загустевшая масса размешивалась 4 часа. Через 15 час. смесь обработана метиловым спиртом и водой. Органический слой экстрагирован эфиром, высушен над  $Na_2SO_4$  и перегнан. Выделено 8,3 г 6-диэтиламиногексина-1, т. кип. 73°/12 мм,  $n_D^{20}$  1,4450,  $d_4^{20}$  0,8120. Найдено  $MR$  50,24. Для  $C_{10}H_{19}NF$  вычислено  $MR$  50,31.

Найдено %: С 77,83; 77,99; Н 12,54; 12,47  
Вычислено %: С 78,35; Н 12,48

гидрат, т. пл. 120,5—121° (из ацетона):

Найдено %: С 63,04; 62,82; Н 10,60; 10,70  
Вычислено %: С 63,30; Н 10,62

8-Диэтиламинооктин-1. Получен из 40 г 1,1,2-трихлор-8-диэтиламиногексена-1 обработкой его металлическим натрием в эфирном растворе, как это описано в предыдущем опыте. Получено 15,5 г 8-диэтиламино-

октина-1, т. кип.  $96^{\circ}/10$  мм,  $n_D^{20}$  1,4478,  $d_4^{20}$  0,8146. Найдено  $MR$  59,50. Д.  
 $C_{12}H_{23}N$   $F$  вычислено  $MR$  59,54.

Найдено	%: С	79,14; 79,42;	Н	12,77; 12,90
Вычислено	%: С	79,48;	Н	12,80

Хлоргидрат, т. пл.  $81^{\circ}$  (из ацетона)

Найдено	%: С	66,28; 66,36;	Н	11,17; 11,12
Вычислено	%: С	66,17;	Н	11,10

Поступило  
5 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина, Л. И. Захаркин, Усп. хим., 26, 655 (1956). <sup>2</sup> Англ. пат. 589065; Chem. Abstr., 42, 583 (1948). Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 1009.



Член-корреспондент АН СССР О. А. РЕУТОВ, О. А. ПТИЦЫНА и ХУ ХУН-ВЕН

## СИНТЕЗ РТУТНООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЧЕРЕЗ СОЛИ ДИАРИЛЙОДОНИЯ

Как показано нами ранее (<sup>1,2</sup>), двойные соли хлоридов диарилйодония и хлоридов металлов могут служить источником получения металлоорганических соединений олова, сурьмы и висмута. Реакция заключается в разложении двойных диарилйодониевых солей соответственно порошками олова, сурьмы и висмута.

В настоящей работе изучена возможность распространения этой реакции на синтез ртутноорганических соединений. С целью нахождения оптимальных условий мы разлагали двойную соль хлористого дифенилйодония и сулемы в различных растворителях, применяя в качестве восстановителей ряд металлов (Hg, Fe, Zn, Cu, Ag). Результаты этих опытов приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, в случае применения в качестве металловосстановителя железа главным продуктом реакции была дифенилртуть, в остальных случаях —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ . Серебро разлагает двойную соль  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{JCl} \cdot \text{HgCl}_2$  с образованием хлористого дифенилйодония и каломели; при этом ртутноорганические соединения не образуются. Максимальный выход фенилмеркурхлорида достигается при разложении двойной соли хлористого дифенилйодония и сулемы ртутью в воде



Разложение в аналогичных условиях  $(n\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{JCl} \cdot \text{HgCl}_2$  и  $-\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{JCl} \cdot \text{HgCl}_2$  привело к образованию  $n$ -хлорфенилмеркурхлорида (выход 45%) и  $n$ -анизилмеркурхлорида (выход 28%) соответственно.

Таким образом, через двойные диарилйодониевые соли хлорной ртути ртутноорганические соединения получают с высоким выходом только в случае  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{JCl} \cdot \text{HgCl}_2$ . Кроме того, при синтезе ртутноорганических соединений через  $\text{Ar}_2\text{JCl} \cdot \text{HgCl}_2$  необходимо предварительно получить исходные двойные диарилйодониевые соли, которые в ряде случаев образуются с трудом, вследствие малой растворимости  $\text{Ar}_2\text{JCl}$ . Последнее обстоятельство является особенно существенным препятствием широкому применению

Таблица 1

Выход ртутноорганического соединения (в процентах) для различных металлов-восстановителей

Растворитель	Восстановители				
	Hg	Fe	Zn	Cu	Ag
Вода	70	—	—	—	—
Ацетон	34	3 (39)*	30	16	0
Этиловый спирт	—	5 (21)*	следы	9	—

\* В скобках указан выход дифенилртути.

двойных диарилйодониевых солей  $\text{HgCl}_2$  для синтеза ртутноорганических соединений. Поэтому в дальнейшем мы решили использовать в качестве исходных веществ для получения металлоорганических соединений ртути соли дифенилйодония непосредственно.

В литературе имеются указания на применение солей диарилйодония для синтеза ртутноорганических соединений. Так, Сэндин, Мак-Клюр и Ирвин (3) получили  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$  и  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{HgCl}$  при разложении хлоридов соответствующих диарилйодониев ртутью в кипящем пропиловом спирте. Выход приведен только для фенилмеркурхлорида (40%). Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов (4), повторив опыт Сэндина с сотрудниками, получили  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$  с выходом в 50%.

В связи с тем, что имеющиеся в настоящее время немногие данные о использовании солей диарилйодония для получения ртутноорганических соединений носят лишь ориентировочный характер, мы предприняли подробное изучение возможности синтеза ртутноорганических соединений через соли диарилйодония. Результаты разложения хлористого дифенилйодония металлической ртутью в различных растворителях приведены в табл. 2.

Таблица 2

Растворитель	Выход $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$ , %
Ацетон	76
Бензол	50
Вода	34
Пропиловый спирт (3)	40

Как видно из табл. 2, наиболее благоприятным растворителем является ацетон, реакция в котором обычно проводилась следующим образом. Хлорид диарилйодония (0,01 моля) энергично перемешивался с 2 мл ртути в 100 мл ацетона в течение 3 часов при  $56^\circ$ . Осадок отфильтровывался, экстрагировался ацетоном, экстракт соединялся с фильтратом. Полученный раствор испарялся. Оставшееся ртутноорганическое соединение освобождалось от соответствующего йодпроизводного, образующегося в процессе реакции, промыванием горячим петролейным эфиром. После перекристаллизации получалось аналитически чистое ртутноорганическое соединение. Синтезированные указанным методом соединения приведены в табл. 3.

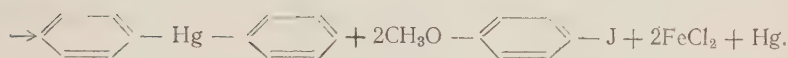
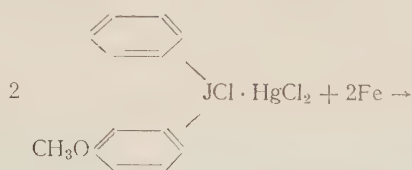
Таблица 3

Исходная соль диарилйодония	Продукт реакции	Выход, %
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{JCl}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$	76
$(n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{JCl}$	$n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{HgCl}$	55
$(n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{JCl}$	$n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{HgCl}$	53
$(n\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{JCl}$	$n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{HgCl}$	77
$(n\text{-BrC}_6\text{H}_4)_2\text{JCl}$	$n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{HgCl}$	75
$(m\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{JCl}$	$m\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{HgCl}$	40
$(m\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4)_2\text{JCl}$	$m\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{HgCl}$	47

Как видно из табл. 3, ртутноорганические соединения получаются через соли диарилйодония с хорошим выходом. Это обстоятельство, а также простота выполнения синтеза и сравнительная доступность диарилйодониевых солей позволяют считать предлагаемый метод синтеза удобным путем получения ртутноорганических соединений.

Следует отметить, что помимо симметричных солей диарилйодония нами были разложены три несимметричные соли  $\text{C}_6\text{H}_5(n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)\text{JCl}$ ,  $(n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)(n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4)\text{JCl}$  и  $\text{C}_6\text{H}_5(n\text{-JC}_6\text{H}_4)\text{JCl}$ . В первых двух случаях были получены  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$  (выход 70%) и  $n\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4\text{HgCl}$  (выход 56%) соответственно, т. е. из двух радикалов на ртуть перешел более электроотрицательный. Переход более электроотрицательного радикала наблюдался нами и при разложении двойной соли  $\text{C}_6\text{H}_5(n\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)\text{JCl} \cdot \text{HgCl}_2$  порошком железа. Здесь, как и при раз-

ложении двойной соли хлористого дифенилйодония и сулемы, основным продуктом были дифенилртуть (выход 29%) наряду со следами фенилмеркурхлорида. Разложение же  $C_6H_5(n-JC_6H_4)JCl$  ртутью приводит к образованию смеси продуктов:  $C_6H_5HgCl$  и  $n-JC_6H_4HgCl$ , т. е. в данном случае



на ртуть переходят оба радикала. Это объясняется, вероятно, тем, что различие в электроотрицательности фенильного и  $n$ -йодфенильного радикалов не столь велико, как в двух предыдущих случаях.

Поступило  
5 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. А. Птицына, О. А. Реутов, М. Ф. Турчинский, ДАН, **114**, 10 (1957). <sup>2</sup> О. А. Reutow, О. А. Ptizyna, G. Ertel, Chem. Techn., **4**, 201 (1958). <sup>3</sup> R. Sandin, F. McClurg, F. Irwin, J. Am. Chem. Soc., **61**, 2944 (1939). <sup>4</sup> Л. Г. Макарова, А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР, ОХН, **1945**, 617.



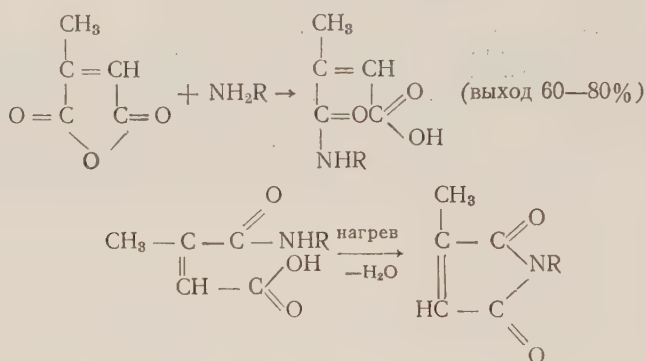
Т. В. ШЕРЕМЕТЕВА и Т. А. ТРУШКОВА

# НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ N-МЕТИЛИМИДА ЦИТРАКОНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 16 V 1958)

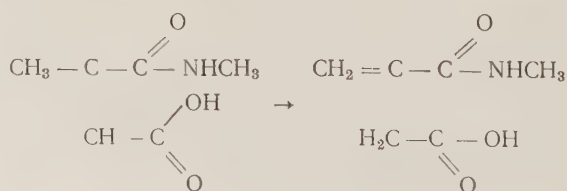
Как показано одним из нас <sup>(1)</sup>, синтез не описанных ранее алкилимидов цитраконовой кислоты может быть осуществлен по аналогии с синтезом алкилимидов малеиновой кислоты, разработанным Пиутти <sup>(2)</sup> еще в прошлом столетии.

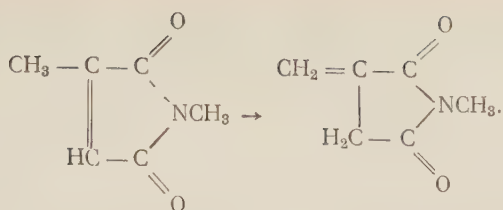
Реакция протекает в две стадии по следующей схеме:



В первых наших опытах, при температуре дегидратации 160—200° т. е. при условиях, выбранных Пиутти для получения алкилмалеинимидов, образование алкилцитраконимидов сопровождалось значительным осмолением, и выход алкилцитраконимидов не превышал 40% от теоретического, считая на израсходованную амидокислоту, и, следовательно, составлял 24—32% от цитраконового ангидрида. Снижение температуры реакции до 130—140° позволило уменьшить осмоление и поднять выход имидов до 50—75% от амидокислоты и соответственно до 37—50% от ангидрида.

Образование значительного осмоления мы объяснили изомеризацией алкиламинов или алкилимидов цитраконовой кислоты в соответствующие производные итаконовой кислоты.



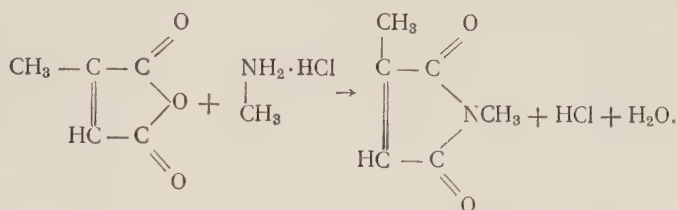


Производные итаконовой кислоты, представляя собой несимметрично замещенный этилен, склонны к полимеризации, т. е. осмолению.

В 1899 г. Фиттиг<sup>(3)</sup> показал, что щелочная среда способствует изомеризации цитраконовой кислоты в итаконовую. При дегидратации алкиламида щелочная среда может появиться в результате частичного термического разложения с возникновением свободных алкиламинов.

С целью устранения этого явления, наряду со снижением температуры реакции, были поставлены опыты по получению метилимида цитраконовой кислоты при действии солянокислого метиламина на цитраконовый ангидрид.

Реакция проводилась в одну стадию без выделения алкиламидокислоты.



Освобождающийся при реакции хлористый водород способствовал дегидратации и создавал кислую среду реакционной смеси, что обеспечивало устранение изомеризации. Выход N-метилимида цитраконовой кислоты в этом случае колебался в пределах 70—80% от ангидрида вместо 36—50% по первому способу.

С целью подтверждения высказанного предположения, что при вышеописанной реакции кислая среда устраняет изомеризацию производных цитраконовой кислоты в соответствующие производные итаконовой кислоты, был поставлен опыт по получению N-метилимида итаконовой кислоты при взаимодействии солянокислого метиламина и итаконового ангидрида. В результате реакции был выделен N-метилимид цитраконовой кислоты с выходом 40% от теоретически возможного; остальная часть реакционной смеси осмолилась. N-метилимид итаконовой кислоты выделить не удалось.

### Экспериментальная часть

Эквимолекулярные количества цитраконового ангидрида и солянокислого метиламина помещались в колбу Вюрца с двумя тубусами. Колба соединялась с нисходящим холодильником Либиха и снабжалась двумя термометрами для измерения температуры реакционной смеси и паров, также барботером для инертного газа. Нагрев производился на масляной бане или в сплаве Вуда. Температура реакционной смеси поддерживалась в течение 8 час. 130—140°, 2 час. 160—170° при постоянном барботаже CO<sub>2</sub> и азотом. При этом отгонялась основная масса реакционной воды и HCl, за последние 2 часа — небольшое количество имида.

По прекращении нагрева холодильник соединялся с приемником, присоединенным к водоструйному насосу, и вся реакционная смесь отгонялась без фракционирования при остаточном давлении 30—40 мм.

Затем, после нейтрализации дистилата содой, имид извлекался эфиром. Эфирная вытяжка просушивалась Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Эфир отгонялся, и имид разгонялся под вакуумом.

Результаты опытов сведены в табл. 1.

Таблица 1

Количество цитра- конового ангид- рида		Количество $\text{HCINH}_2\text{CH}_3$		Выход			Показатель преломления*
г	мол.	г	мол.	г	мол.	%	
22,4	0,2	13,5	0,2	19,05	0,1524	76,2	1,4938
112	1	70	1,03	93,3	0,748	74,8	1,4940
42,4	0,38	25,7	0,38	37,3	0,30	78,8	1,4938
22,4	0,2	13,5	0,2	17,8	0,143	71,5	1,4940

\* Показатель преломления N-метилимида цитраконовой кислоты, определенный нами ранее, 1,4942.

В тех же условиях был поставлен один опыт по получению N-метилимида итаконовой кислоты.

Исходные продукты: 5,6 г (0,05 моля) итаконового ангидрида и 3,4 (0,05 моля) солянокислого метиламина.

В результате реакции получено 2,5 г жидкого продукта с т. кип. 84,5—85°/10 мм, удельным весом 1,1530 и коэффициентом рефракции 1,4943.

Все константы этого продукта соответствуют константам N-метилимида цитраконовой кислоты.

Найдено %: С 57,68; Н 5,5; N 11,5  
 $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2$ . Вычислено %: С 57,60; Н 5,6; N 11,2

(Реакция сопровождается большим осмолением.)

Следовательно, при взаимодействии итаконового ангидрида с солянокислым метиламином протекает изомеризация с образованием N-метилимида цитраконовой кислоты, выход которого 40% от теоретически возможного.

Поступило  
15 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Т. В. Шереметева, Г. Н. Ларина, Изв. АН СССР, ОХН (в печати)
- <sup>2</sup> A. Piutti, E. Giustiniani, Gaz. Chim. Ital., 26, parte 1, 431 (1899)
- <sup>3</sup> R. Fittig, Lieb Ann., 304, 155 (1899).



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Я. М. ВАРШАВСКИЙ, С. Э. ВАЙСБЕРГ и Б. А. ТРУБИЦЫН

РАВНОВЕСНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕЙТЕРИЯ ПРИ ВОДОРОДНОМ  
ОБМЕНЕ С ЖИДКИМ ХЛОРИСТЫМ ВОДОРОДОМ

(Представлено академиком В. А. Каргиным 9 VI 1958)

Настоящая работа представляет собой первое исследование по дейтерообмену в жидком хлористом водороде и посвящена изучению изотопных равновесий в некоторых системах, включающих хлористый водород.

В предыдущих работах нами была вскрыта (<sup>1, 2</sup>) и проанализирована общая закономерность, определяющая характер равновесного распределения дейтерия при реакциях изотопного обмена водорода, позволяющая предвидеть величину коэффициента распределения дейтерия ( $\alpha$ ) в любой системе водородсодержащих веществ. Имеющиеся в литературе многочисленные экспериментальные данные находятся в хорошем соответствии с этой закономерностью (<sup>3</sup>). Единственным исключением являлась величина  $\alpha$  для системы бензол—хлористый водород (<sup>4</sup>), достоверность которой, однако, вызывала сомнение. Имелись основания полагать, что в цитированной работе равновесие не было достигнуто (изучался только прямой обмен) — полученное значение  $\alpha_{20^\circ} = 1,6$  является поэтому заниженным. В другой, более поздней работе (<sup>5</sup>) по экспериментальному определению величины коэффициента распределения дейтерия между ароматической С—Н-связью молекуле фенола и хлористым водородом было получено более удовлетворительное значение  $\alpha_{50^\circ} = 2,18$ . Следует отметить, что это значение было вычислено из экспериментальных данных при ошибочном предположении, что величина  $\alpha$  для связей О—Н и Н—Сl равна 1,1. Соответствующий пересчет, однако, не приводит к значительному изменению этой величины и дает  $\alpha_{50^\circ} = 2,0$ . В этой работе равновесие достигалось также только с одной стороны.

Таким образом, представляло интерес получить надежное значение  $\alpha$  для изотопного равновесия между хлористым водородом и ароматической С—Н связью, а также сравнить это значение с величинами  $\alpha$  в случае С—Н связи и алифатической С—Н связи, относительно которых в литературе вообще нет никаких экспериментальных данных. Знание соответствующих величин необходимо также для проводимого нами в настоящее время исследования дейтерообмена с жидким хлористым водородом.

Изучено изотопное равновесие между хлористым водородом и бензолом, циклопентаном, а также водой. Опыты проводились в жидкофазных системах под давлением, для чего использовались герметические ампулы и вентили вмонель-металла или платины (<sup>6</sup>), рис. 3 и 4). После достижения равновесия испаряли хлористый водород, пропуская первую его порцию через агрегую до 350° соду (<sup>4</sup>) и анализировали полученную в результате нейтрализации воду на содержание дейтерия. Испарение проводили медленно, вынимая пробирку из термостата. Кроме того, в конце опыта по обмену определяли содержание дейтерия в органических веществах и в воде. В опытах с бензолом и циклопентаном углеводороды сжигали в токе кислорода и определяли изотопный состав полученной воды. В опытах же с водой соля-

ную кислоту, которая оставалась после испарения хлористого водорода, нейтрализовали, пропуская ее пары через нагретую до 350° соду. При этом вносили поправку на различие в концентрациях дейтерия в воде и хлористом водороде, относительное содержание которых в анализируемой пробе соляной кислоты определяли титрованием. Изотопный анализ воды во всех случаях проводили капельным методом (7).

Равновесие при изотопном обмене достигали с обеих сторон, проводя опыты по прямому и обратному обмену (за исключением опытов с циклопентаном). Опыты по изотопному обмену в углеводородах проводили при катализе хлористым алюминием. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Температура, °C	Время обмена, час.	Исходн. конц. дейтерия, ат. %		Конечн. конц. дейтерия, ат. %		Коэффиц. распределения $\alpha$
		в HCl	в веществе	в HCl	в веществе	

Система HCl—вода

0	6,0	1,10	—	0,80	2,10	2,66	} 2,65
0	6,0	1,10	—	0,80	1,96	2,48	
0	3,8	—	1,96	0,42	1,14	2,73	
0	4,5	—	1,96	0,43	1,17	2,73	
25	3,2	0,95	—	0,78	1,84	2,38	} 2,43
25	21,0	1,10	—	0,86	2,04	2,40	
25	22,3	1,10	—	0,97	2,18	2,28	
25	2,5	—	1,96	0,49	1,23	2,52	
25	2,6	—	1,96	0,48	1,23	2,58	} 2,34
40	2,3	0,95	—	0,70	1,57	2,26	
40	2,1	0,95	—	0,64	1,43	2,25	
40	4,8	1,10	—	0,83	1,81	2,20	
40	4,4	—	1,96	0,50	1,24	2,49	} 2,48
40	5,1	—	1,96	0,56	1,36	2,48	

Система HCl—бензол

25	3,6	0,95	—	0,52	1,26	2,44	} 2,47
25	24,0	0,95	—	0,48	1,10	2,31	
25	24,5	1,10	—	0,96	2,27	2,40	
25	20,5	—	1,10	0,29	0,74	2,57	
25	21,0	—	1,26	0,27	0,70	2,61	

Система HCl—циклопентан

~ 20	530	0,95	—	0,47	1,11	2,38	} 2,35
~ 20	549	0,95	—	0,49	1,10	2,26	
~ 20	771	1,10	—	0,60	1,44	2,42	

Несмотря на то, что опыты проводились в жидкофазных системах, указанные в табл. 1 значения  $\alpha$  относятся к системам: растворенное (жидкое) вещество — газообразный хлористый водород, поскольку в конце опыта определялась концентрация дейтерия не в жидком, а в газообразном хлористом водороде, находящемся в изотопном равновесии с жидкой фазой. При этом для анализа отбирали незначительную долю хлористого водорода, самым начале его испарения из ампулы. Точность полученных данных составляла  $\pm 5\%$  от величины  $\alpha$ .

Кроме непосредственного экспериментального определения значений  $\alpha$  для системы вода (жидкость) — хлористый водород (газ), эти значения были вычислены также из спектральных данных с учетом поправок на ангармоничность колебаний в молекулах  $H_2O$ ,  $HDO$  (8),  $HCl$  и  $DCl$  (9) и поправки на отношение упругостей пара  $H_2O$  и  $HDO$  (8). Полученные в результате расчета значения:  $\alpha_0^\circ = 2,79$ ;  $\alpha_{25^\circ} = 2,45$ ;  $\alpha_{40^\circ} = 2,32$  совпадают с приведенными

табл. 1 экспериментальными величинами в пределах ошибок опыта. Соответствующие точные расчеты для систем, включающих бензол и циклопентан, не были проведены в связи с отсутствием в литературе поправок на апармоничность колебаний, а также отношений упругостей пара для различных изотопных форм этих соединений.

Полученные данные свидетельствуют о том, что значения  $\alpha$  (для одной и той же температуры) при изотопном обмене хлористого водорода с соединениями, содержащими О—Н связь, а также ароматическую или алифатическую С—Н связь, практически совпадают между собой. Этот факт, а также сама величина превышения значений  $\alpha$  над единицей находятся в полном соответствии с общей закономерностью равновесного распределения дейтерия (<sup>1-3</sup>).

Специального внимания заслуживает обнаруженный в этой работе водородный обмен, протекающий в среде жидкого хлористого водорода в присутствии  $AlCl_3$  (так же как и в растворах  $AlBr_3$  в  $HBr$  и  $BF_3$  в  $HF$  (<sup>10</sup>)) с содержащим третичного атома углерода насыщенным углеводородом, в качестве которого был взят циклопентан.

Сравнительная легкость водородного обмена между углеводородами и жидким хлористым водородом свидетельствует о возможности его использования (наряду с другими жидкими галоидоводородами (<sup>11, 12</sup>)) в качестве среды для исследования способности органических соединений к реакциям электрофильного замещения методом дейтерообмена. Соответствующие исследования в настоящее время проводятся.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
9 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Я. М. Варшавский, С. Э. Вайсберг, ДАН, **100**, 97 (1955). <sup>2</sup> Я. М. Варшавский, С. Э. Вайсберг, ЖФХ, **29**, 523 (1955). <sup>3</sup> Я. М. Варшавский, С. Э. Вайсберг, Усп. хим., **26**, 1434 (1957). <sup>4</sup> A. Klit, A. Langseth, Zs. phys. Chem., **A**, **176**, 65 (1936). <sup>5</sup> H. Hart, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2900 (1950). <sup>6</sup> Я. М. Варшавский, М. Г. Ложкина, ЖФХ, **31**, 911 (1957). <sup>7</sup> А. И. Шатенштейн, Я. М. Варшавский, Журн. анал. хим., **11**, 746 (1956). <sup>8</sup> И. Киренбаум, Тяжелая вода, ИЛ, 1953. <sup>9</sup> H. C. Urey, J. Chem. Soc., **1947**, 562. <sup>10</sup> Я. М. Варшавский, С. Э. Вайсберг, М. Г. Ложкина, ЖФХ, **29**, 50 (1955). <sup>11</sup> А. И. Шатенштейн, В. Р. Калиначенко, Я. М. Варшавский, ЖФХ, **30**, 2094, 2098 (1956). <sup>12</sup> Я. М. Варшавский, М. Г. Ложкина, А. И. Шатенштейн, ЖФХ, **31**, 911, 1377 (1957).

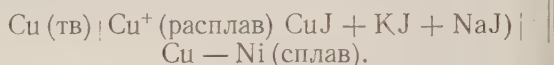


Член-корреспондент АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ, А. А. ВЕЧЕР и В. А. ГЕЙДЕРИ

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ Cu — Ni и Fe — Co

Интерес к термодинамическим свойствам сплавов меди с никелем и железом с кобальтом связан с разнообразными техническими применениями этих сплавов. Методом электродвижущих сил (э. д. с.) мы определили свободную энергию, теплоту и энтропию образования сплавов Cu — Ni и активность железа в сплавах Fe — Co.

Измерение э. д. с. сплавов Cu — Ni проводилось в гальваническом элементе:



Сплавы изготовлялись из порошков меди и никеля прессованием с последующим отжигом (до 100 час. при 1050—1250°C). Токоотводы представляли собой вольфрамовые или молибденовые проволоки; опыт проводился при 620—750° в атмосфере аргона. После опыта сплавы анализировались.

Результаты опытов приведены на рис. 1. Величина э. д. с. была вполне постоянной воспроизводима в пределах 1,5—2%; из величины э. д. с. и ее температурной зависимости для каждого сплава находились активность ( $a_{\text{Cu}}$ ), относительное парциальное теплосодержание  $L_{\text{Cu}}$  и парциальная энтропия смешения меди ( $\Delta\bar{S}_{\text{Cu}}$ ). Затем графическим интегрированием уравнения

$$g = N_{\text{Ni}} \int_0^{N_{\text{Cu}}} \bar{g}_{\text{Cu}} d \frac{N_{\text{Cu}}}{N_{\text{Ni}}} \quad (1)$$

находились интегральные теплоты и энтропии образования сплавов этой системы. Избыточная энтропия смешения была рассчитана по формуле:

$$\Delta S_{\text{изб}} = \Delta S + R(N_{\text{Ni}} \ln N_{\text{Ni}} + N_{\text{Cu}} \ln N_{\text{Cu}}) \quad (2)$$

и избыточная свободная энергия при температуре 1000°K:

$$\Delta Z_{\text{изб}} = \Delta H - T \Delta S_{\text{изб}}. \quad (3)$$

Ход изменения активности обоих компонентов приведен на рис. 2, интегральные избыточные величины — на рис. 3. Наши экспериментальные данные для коэффициента активности меди ( $\gamma_{\text{Cu}}$ ) и относительного парциального теплосодержания меди ( $L_{\text{Cu}}$ ) при 1000°K приближенно можно описать следующим

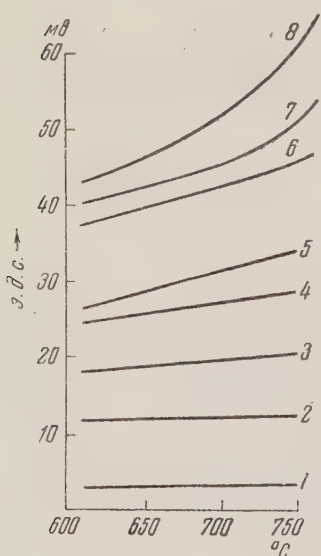


Рис. 1. Электродвижущие силы сплавов меди с никелем в зависимости от температуры и концентрации. Значения  $N_{\text{Cu}}$ : 1 — 0,93; 2 — 0,780; 3 — 0,663; 4 — 0,568; 5 — 0,483; 6 — 0,282; 7 — 0,191; 8 — 0,104

щими уравнениями, найденными методом наименьших квадратов:

$$\lg \gamma_{\text{Cu}} = -0,016 N_{\text{Ni}} + 0,696 N_{\text{Ni}}^2,$$

$$\frac{\bar{L}_{\text{Cu}}}{RT} = -1824 N_{\text{Ni}} + 4440 N_{\text{Ni}}^2.$$

Система Cu — Ni образует непрерывный ряд твердых растворов <sup>(1)</sup>. Вагнер <sup>(2)</sup> считает, что отклонения от идеальности невелики, так что система Cu — Ni представляет собой исключение, так как остальные системы, образуемые Cu, Ag и Au с Fe, Co и Ni, либо вовсе не имеют твердых растворов, либо твердые растворы распадаются при более или менее высоких температурах. Напротив, из наших данных видно, что система Cu — Ni дает положительные отклонения от закона Рауля, хотя и меньшие, чем в системах Au — Fe <sup>(3)</sup> и Au — Ni <sup>(4)</sup>, но все же значительные. Однако избыточные энтропии смешения сплавов Cu — Ni отрицательны (см. рис. 2) в отличие от сплавов Au — Fe и Au — Ni, которые имеют положительные избыточные энтропии смешения порядка 1—1,5 э. ед./г-ат <sup>(3, 4)</sup>.

Упорядоченное распределение атомов в сплавах Cu — Ni не устанавливается при рентгенографических исследованиях, так как различие в дифракционной способности атомов меди и никеля очень мало. Однако измерения электросопротивления и магнитных свойств медноникелевых сплавов <sup>(5-7)</sup> свидетельствуют о наличии определенной упорядоченности в них.

Оставляя в стороне вопрос о степени порядка и составе сплавов, в которых она существует, отметим, что эта упорядоченность связана, вероятно, с взаимодействием свободных (валентных) электронов меди и никеля. Расчет связанной с этим взаимодействием теплоты образования сплава по методу Вэрли <sup>(8)</sup> дает величину — 0,6 ккал/г-ат для сплава эквиатомного состава при температурах 0—300°K. Отсюда следует, что упорядочение в сплавах Cu — Ni вполне возможно. Однако теплоты образования сплавов Cu — Ni по нашим данным имеют сравнительно небольшие положительные значения. Весьма вероятно, что причиной этого являются разупорядочивание сплава при температуре опыта, деформация решетки, возникающая при образовании сплава из компонентов с различными атомными объемами и увеличение объема сплавов Cu — Ni при смешении <sup>(9)</sup>.

Расчет энтропии константана ( $N_{\text{Cu}} = 0,6$ ) по теплоемкости <sup>(10)</sup> дает величину  $S_{298^\circ} = 7,43$  э. ед./г-ат, откуда избыточная энтропия смешения —

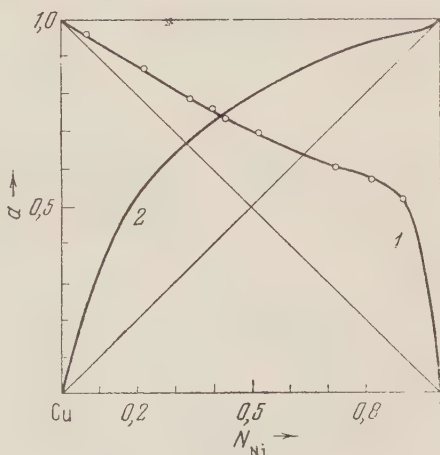


Рис. 2. Изменение активности меди (1) и никеля (2) в сплавах меди с никелем при 1000°K, точки — экспериментальные данные

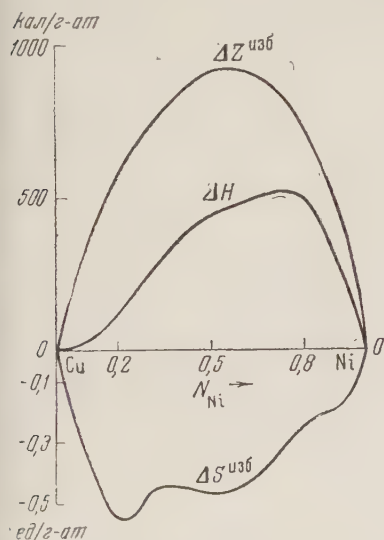


Рис. 3. Теплота, избыточная энтропия и избыточная свободная энергия образования сплавов Cu—Ni при 1000°K

величина порядка  $-1,5$  э.ед./г-ат; таким образом, упорядоченность сплавов  $\text{Cu} - \text{Ni}$  сильно сказывается на величине избыточных энтропий смешения. По нашим данным  $\Delta S_{1000}^{\text{изб}} = -0,5$  э.ед./г-ат для сплава этого состава. Вероятно, при более высоких температурах происходит разупорядочивание сплава, и избыточная энтропия смешения убывает по абсолютной величине.

Таким образом, большие отрицательные избыточные энтропии при вычитании из сравнительно небольших положительных теплот по формуле

(3) дают положительные избыточные свободные энергии.

Из рис. 1 видно, что э. д. с. температурой возрастает не линейно, как обычно, а быстрее. Отсюда следует, что: 1) при повышении температуры положительные отклонения от закона Рауля быстро уменьшаются; 2) теплоты и энтропия образования сплавов меди и никеля зависят от температуры (что уже отмечалось выше).

Очевидно, что требуются дальнейшие исследования структуры сплавов меди с никелем.

Измерение э. д. с. сплавов железа с кобальтом производилось в элементе

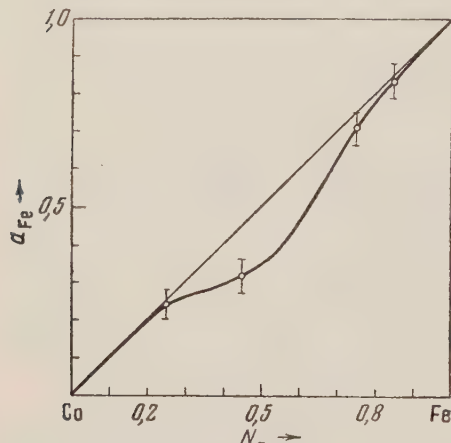
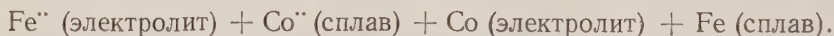


Рис. 4. Изменение активности железа в сплавах железа с кобальтом при  $1000^\circ\text{K}$

$\text{Fe}(\text{mb}) | \text{Fe}^{++} \text{ (в солевом расплаве хлоридов)} | \text{Fe} - \text{Co} \text{ (сплав)}$

при температурах  $650 - 900^\circ\text{C}$ . В данных опытах воспроизводимость э. д. с. была посредственной (около 10%), величина э. д. с. уменьшалась во времени, вероятно, из-за реакции:



Найденные величины активности железа в сплавах  $\text{Fe} - \text{Co}^{++}$  нанесены на рис. 4 и довольно хорошо согласуются с данными <sup>(11)</sup>, определенным методом констант равновесия.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
1 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, М., 1941. <sup>2</sup> К. Вагнер, Термодинамика сплавов, М., 1957. <sup>3</sup> L. L. Siegle, J. Metals, 8, 91 (1956). <sup>4</sup> L. L. Siegle, B. L. Averbach, M. Cohen, J. Metals, 4, 1320 (1952). <sup>5</sup> Н. Н. Грум-Гржимайло, Изв. Сект. физ.-хим. анализа, 19, 531 (1949). <sup>6</sup> Н. В. Грум-Гржимайло, Изв. Сект. физ.-хим. анализа, 23, 101 (1953). <sup>7</sup> К. Торкар, H. Mariacher, Planseeber. Pulvermet., 3, 78 (1955). <sup>8</sup> J. H. O. Varley, Phil. Mag., (7), 45, 887 (1954). <sup>9</sup> N. P. Allen, J. Inst. Metals, 51, 233 (1933). <sup>10</sup> A. E. Sken, H. Werth, Zs. anorg. Chem., 188, 152 (1930). <sup>11</sup> T. Satow, S. Kachi, K. Iwase, Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., A, 8, 502 (1956).



ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. Е. ДЯТКИНА и член-корреспондент АН СССР Я. К. СЫРКИН

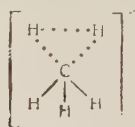
**ТРЕХЦЕНТРОВЫЕ ОРБИТЫ И СТРОЕНИЕ ЦИКЛОПРОПАНА  
И ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ С ТРЕХЧЛЕННЫМИ КОЛЬЦАМИ**

Представление об осуществлении в молекулах трехцентровых орбит, включающих атомные орбиты трех атомов, возникло в связи с проблемой строения бороводородов и других соединений с электронным дефицитом, не вписывающихся в рамки представлений об обычных химических связях, локализованных между двумя атомами (<sup>1</sup>). Аналогичные трехцентровые орбиты предполагаются также в  $\pi$ -комплексах, образуемых двойными связями с положительными ионами, представляющими третью пустую орбиту сверх двух атомных орбит, образующих  $\pi$ -связь (<sup>2</sup>). По существу, к трехцентровым орбитам сводятся и связи между атомом платины и молекулой этилена в соединениях типа соли Цейзе (<sup>3</sup>). Эти примеры, относящиеся к ионно отличающимся друг от друга классам химических соединений, оказывают, что образование трехцентровых орбит не является исключительным случаем, а довольно широко распространено в различных молекулах.

Мы полагаем, что такие орбиты могут осуществляться и во многих других случаях, кроме перечисленных выше, и при привлечении представлений о трехцентровых орбитах можно подойти к объяснению строения ряда других молекул. Это относится в первую очередь к ряду соединений с недостаточным числом электронов, образующихся при присоединении протона к валентно-насыщенным молекулам. Известно, что реакция  $H_2 + H^+ = H_3^+$  сопровождается выделением  $70 \pm 9$  ккал/моль (<sup>4</sup>), так что может существовать трехатомный комплекс  $H_3^+$  с двумя электронами. В. Л. Тальрозе и соотр. (<sup>4</sup>) открыли ион метония  $CH_5^+$ , в котором атом углерода связан пятью атомами водорода, причем при реакции  $CH_4 + H^+ \rightarrow CH_5^+$  выделяется  $121 \pm 9$  ккал/моль. Для  $H_3^+$  предположение об осуществлении трехцентровых орбит является единственно возможным и общепринятым. Мы полагаем, что аналогичное положение имеет место и в  $CH_5^+$ . Едва ли есть какой-либо иной путь для объяснения строения  $CH_5^+$ . С другой стороны, при использовании представлений о трехцентровых орбитах, трудности в значительной мере снимаются. Мы предполагаем, что три связи С с Н (группа  $H_3$ ) являются обычными ковалентными двухэлектронными и двухцентровыми связями.

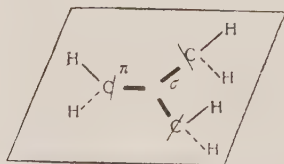
Помимо этих связей у атома С есть еще одна орбита и один электрон, а у двух присоединенных Н есть еще по одной орбите, так что может возникнуть трехцентровая орбита, которая может относиться как центральному, так и к открытому типу (по классификации Эбергардта, Роуфорда и Липскома (<sup>1</sup>)) в зависимости от соотношения интегралов  $\gamma_{H...H}$  и  $\gamma_{C-H}$ . На этой трехцентровой орбите располагаются два электрона (один атома С и второй — от одного из атомов Н, тогда как второй протон

не имеет электрона). При этом молекула имеет структуру (I).



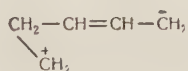
Помимо электронно-дефицитных соединений, трехцентровые орбитали могут осуществляться, по нашему мнению, и в других молекулах — особенно содержащих трехчленные циклы. Известно, что такие соединения, как, например, циклопропан и его аналоги, характеризуются некоторыми особенностями, отличающими их от других алициклических органических соединений. Наиболее отчетливо это проявляется в том, что соединения, содержащие циклопропановое кольцо, обнаруживают некоторое сходство с ненасыщенными соединениями. Это относится, например, к реакции присоединения, а также к ряду аномалий, которые могут быть объяснены только при введении предположения о «сопряжении» циклопропанового кольца с присоединенными двойными связями или фенильными группами, как в диеновых сопряженных системах. Нам представляется, что существующие гипотезы о строении циклопропана, в которых постулируется наличие трех  $\sigma$ -связей C—C, направленных по сторонам треугольника (с большим отклонением от направлений максимальной концентрации волновых функций соответствующих связывающих гибридных  $\sigma$ -орбит), не позволяют дать удовлетворительное объяснение перечисленным выше аномалиям. В литературе имеются указания на то, что циклопропановое кольцо ведет себя как двойная связь и тем самым может быть сопряжено с другими двойными связями, однако остается неясной физическая причина сопряжения  $\sigma$ -связей с  $\pi$ -связями кольца, гораздо более эффективного, чем в других случаях  $\sigma$ - $\pi$ -сопряжения. Это побуждает к поискам других гипотез, которые могли бы лучше передать свойства трехчленных циклов.

Специфическая конфигурация трехчленного кольца с углами в  $120^\circ$  наводит на мысль о возможности осуществления и в этом случае трехцентровых орбит. Если предположить, что две связи C—H образуются каждым атомом углерода в циклопропане за счет двух гибридных атомных орбит, то у каждого атома C остаются еще по две орбиты. Тот факт, что угол HCH равен  $120^\circ$  (5), позволяет принять, что осуществляется гибридизация в плоскости, перпендикулярной плоскости кольца, так что для связей C—H остается одна гибридная  $sp^2$ -орбита, направленная от атома C к центру кольца (II) и  $\pi$ -орбита, лежащая в плоскости кольца, перпендикулярная



плоскости HCH. Описанные  $\sigma$ -орбиты вполне приспособлены для образования обычных трехцентровых орбит «центрального» типа. На двух нижних орбитах — связывающей и несвязывающей — могут расположиться четыре электрона. Остальные два электрона могут, как мы полагаем, занять низшую из трехцентровых орбит другого типа, возникающих из трех  $\pi$ -орбит атомов C. Такие орбиты не встречаются в бороводородах, по возможности их образования представляется вполне вероятной. Речь идет о взаимодействии  $\pi$ -орбит, оси которых расположены в одной плоскости с углами в  $120^\circ$  друг к другу с образованием единой молекулярной орбиты, охватывающей все три атома C по окружности, описанной вокруг треугольника CCC. Естественно думать, что это взаимодействие является более слабым,

приводящее к образованию обычной трехцентророй  $\sigma$ -орбиты центрального типа. Поэтому занятой оказывается только одна низшая трехцентровая  $\sigma$ -орбита. Описанная  $\pi$ -орбита отличается от обычной трехцентровой  $\sigma$ -орбиты тем, что в последней электронная плотность концентрируется в направлениях, идущих от атомов С к центру кольца и в самом центре, тогда как в трехцентровой  $\pi$ -орбите электронная плотность расположена по окружности, охватывающей треугольник из атомов С. Такое распределение электронной плотности отличается от предсказываемого на основании обычных представлений о двухцентровых  $\sigma$ -связях в циклопропане тем, что при обычных связях электроны располагаются исключительно по периметру треугольника, а в предлагаемой нами картине благодаря наличию «центральных» трехцентровых орбит, занятых четырьмя электронами, значительная часть электронной плотности оказывается не в области периметра, а внутри треугольника. Сопряжение циклопропанового кольца с присоединенными двойными связями обязано, по-видимому, наличию трехцентровой  $\pi$ -орбиты, взаимодействующей с  $\pi$ -орбитами двойных связей. При этом, правда, взаимодействующие орбиты не расположены строго в параллельных плоскостях, что вообще невозможно, если связь  $C-CH=CH_2$  или  $C-Ph$  составляет угол в  $60^\circ$  с плоскостью кольца). Но это, как известно, еще не является препятствием для сопряжения <sup>(6)</sup>. Представление о сопряжении трехцентровой  $\pi$ -орбиты не находится в противоречии с развиваемым иногда предположением о сопряжении в производных циклопропана за счет «раскрытия» цикла, которое изображают с помощью следующих привлекаемых к рассмотрению валентных схем:



Как показывает рассмотрение  $\pi$ -комплексов <sup>(2)</sup>, такие валентные схемы соответствуют, хотя и в менее явной форме, трехцентровой орбите в методе молекулярных орбит.

Изложенные представления должны относиться не только к циклопропану, но и к таким его аналогам, как окись этилена или этиленимин.

Другим примером молекулы, в основе которой могут лежать трехцентровые орбиты, является тетракарбонил железа  $Fe_3(CO)_{12}$ . Уже Браун <sup>(7)</sup> указал, что диамагнетизм этого соединения можно объяснить только, если принять наличие трехцентровых орбит  $Fe-Fe-Fe$ . Однако Браун предполагал, что молекула имеет структуру  $(CO)_3Fe(CO)_3Fe(CO)_3Fe(CO)_3$  и принятые им трехцентровые орбиты были «открытого» типа. В настоящее время стало известно, что молекула имеет не приведенную выше структуру, а содержит треугольник из атомов Fe <sup>(8)</sup>. При этом естественно сохранить представление о трехцентровых орбитах с данным Брауном распределением электронов, приводящим к диамагнетизму, но с орбитами не открытого, а центрального типа — как в циклопропане.

Вероятное осуществление трехцентровых орбит в циклопропане и  $Fe_3(CO)_{12}$  дает основания полагать, что этот тип орбит встречается чаще, чем предполагалось ранее, особенно в соединениях с трехчленными циклами.

Поступило  
7 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Lipscomb, W. Eberhardt, B. Crawford, J. Chem. Phys., **22**, 989 (1954). <sup>2</sup> M. J. S. Dewar, J. Chem. Soc., 1946, 406; 1953, 2885. <sup>3</sup> М. Е. Дяткина, Журн. неорг. хим., **3**, 2039 (1958). <sup>4</sup> Е. Л. Франкевич, В. Л. Гальрозе, ДАН, **119**, 1174 (1958). <sup>5</sup> H. N. Gunthard, R. C. Lord, T. K. McCubbin, J. Chem. Phys., **26**, 768 (1956). <sup>6</sup> М. Е. Дяткина, С. М. Сапожников, ЖФХ, **22**, 1944 (1948). <sup>7</sup> D. A. Brown, J. Inorg. and Nucl. Chem., **5**, 289 (1958). <sup>8</sup> F. Lawrence, R. E. Rundle, J. Chem. Phys., **26** 1751 (1957).



Н. Н. МОСКВИТИН, академик М. М. ДУБЕНИН и А. И. САРАХОВ

## АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКАХ ГАЛОГЕНИДОВ СЕРЕБРА И СВИНЦА

Аэрозоли йодистого серебра и йодистого свинца получили практическое применение в качестве активных центров кристаллизации при искусственном образовании осадков из переохлажденных облаков. Ранее была предложена гипотеза, согласно которой первичный акт процесса образования искусственных осадков обусловлен адсорбцией паров воды на частицах  $\text{AgJ}$  и  $\text{PbJ}_2$  с последующим упорядочением сорбированных молекул в структуру нормального льда (<sup>1-4</sup>). По мнению авторов, нарушение фазового равновесия в переохлажденном облаке приводит к быстрой кристаллизации водяных паров и выпадению осадков. Попытки установления связи между адсорбционными свойствами и способностью частиц  $\text{AgJ}$  и  $\text{AgCl}$  служить ядрами кристаллизации и конденсации не увенчались успехом (<sup>4, 5</sup>). Это можно объяснить, в частности тем, что экспериментальные изотермы адсорбции паров воды на кристаллах с гексагональной решеткой, аналогичной решетке льда, — такие, как  $\text{AgJ}$ ,  $\text{PbJ}_2$  и др., являющихся центрами кристаллизации, не сравнивались, например, с изотермами для кристаллов с кубической решеткой, которые не служат ядрами кристаллизации ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{CdJ}_2$  и др.). В настоящем исследовании мы провели сопоставление изотерм адсорбции на типичных представителях упомянутых групп кристаллов для достаточно широкого интервала температур.

Исследования изотерм адсорбции паров воды проводились на кварцевых микровесах (<sup>6, 7</sup>) с чувствительностью  $2,5 \cdot 10^{-7}$  г при навеске в 1 г. В качестве манометров для измерений давления в интервале от  $10^{-4}$  до 1 мм рт. ст. применялся манометр типа Пирани, а для давления свыше 0,5 мм рт. ст. — мембранный манометр с чувствительностью 0,05 мм рт. ст. Для термостатирования образца применялся термостат, работавший при температурах от  $+60$  до  $-40^\circ$  (<sup>8</sup>). Объектом изучения служили спектрально чистые порошки йодистого свинца, йодистого и хлористого серебра с удельной поверхностью соответственно 0,25, 0,2, 0,08 м<sup>2</sup>/г\*. Стандартная подготовка адсорбентов к исследованию состояла в прогреве в вакууме на весах при температурах  $110-120^\circ$  в течение 8—10 час. Верхний температурный предел диктовался тем, что при  $120^\circ$  исследуемые адсорбенты еще не спекаются и заметно не возгоняются. Работа с  $\text{AgJ}$  и  $\text{AgCl}$  — веществами, которые подвергаются фотолитизу, проводилась при красном свете. Навеска адсорбентов составляла 0,75—0,8 г.

На кристаллах  $\text{AgJ}$  и  $\text{AgCl}$  измерены изотермы адсорбции воды при  $20, 10, 0$  и  $-20^\circ$ . Все полученные изотермы (II тип по классификации Брунауэра) обратимы во всем интервале измеренных давлений и полностью воспроизводимы при всех температурах, независимо от того, прогревался образец перед измерениями или нет. Изотермы адсорбции воды, построенные в относительных координатах для каждого адсорбента при температурах

\* Образцы получались осаждением из растворов в лаборатории И.И. Ангелова Института чистых химических реактивов.

), 10, 0° практически совпадают между собой. Это означает, что тепловой эффект адсорбции воды близок к теплоте конденсации.

Изотермы адсорбции воды на AgJ и AgCl описываются уравнением полимолекулярной адсорбции Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) в области относительных давлений от 0,05 до 0,4. Из этих изотерм по методу БЭТ рассчитаны емкости статистических мономолекулярных слоев ( $a_m$ ) и величины свободных поверхностей (см. выше). Так, для AgJ  $a_m = 1,32 \mu\text{мол/г}$ , а для AgCl  $a_m = 0,54 \mu\text{мол/г}$ . Абсолютные изотермы адсорбции воды на йодистом и хлористом серебре практически совпадают. При температурах от 20 до -20° на исследованных кристаллах толстые адсорбционные пленки не образуются. Например, при относительном давлении 0,8 сорбировалось около двух мономолекулярных слоев.

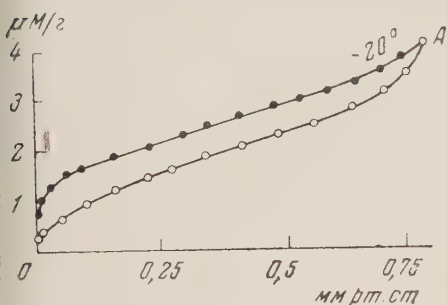


Рис. 1

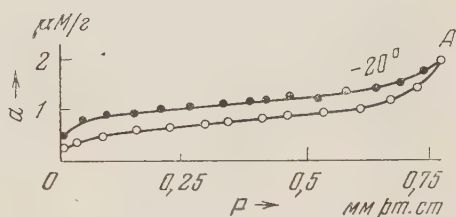


Рис. 2

При температуре  $-20^\circ$  наблюдались некоторые особенности сорбции воды на йодистом серебре (рис. 1) и хлористом серебре (рис. 2). Эти изотермы построены по экспериментальным точкам с учетом поправок на адсорбцию паров воды на стеклянной чашке весов. На этих графиках нижние изотермы полностью обратимы, если в системе давление паров воды не превышало упругости насыщенного пара над льдом при  $-20^\circ$  ( $P_s = 0,77$  мм рт. ст.). В нашем случае в адсорбционной установке принципиально нельзя получить давление свыше 0,77 мм рт. ст. вследствие конденсации избытка паров воды на стенках весов. Поэтому любое временно созданное (искусственно) давление свыше 0,77 мм рт. ст. мы называли пересыщением. При давлении низком к 0,77 мм рт. ст. предельная величина сорбции на AgJ составляла около  $4 \mu\text{мол/г}$ , а на AgCl — около  $2 \mu\text{мол/г}$ . Создавая в системе пересыщение, мы наблюдали, что в первые 15 мин. привес адсорбента резко возрастал и соответствовал нескольким десяткам микромолей воды на грамм адсорбента. По мере установления в системе равновесия количество адсорбированной воды уменьшалось. Равновесие устанавливалось через 2,5—3 часа, причем количество адсорбированной воды становилось равным тому, которое соответствовало давлению паров воды при 0,77 мм рт. ст. (точка A на рис. 1 и 2). После этого десорбционные точки уже не укладывались на адсорбционную кривую, но устойчиво ложились выше (верхние кривые). Образовавшаяся таким путем гистерезисная петля наблюдалась всякий раз, как только в системе создавалось пересыщение. Отметим, что после создания пересыщения и последующего длительного выдерживания в вакууме при температуре опыта ( $-20^\circ$ ) на сорбентах остается некоторое количество необратимо удерживаемой воды ( $0,6 \mu\text{мол/г}$  на AgJ и  $0,3 \mu\text{мол/г}$  на AgCl), которая удалась откачкой только при комнатной или более высокой, чем комнатная, температуре.

Принципиальный интерес представляет вопрос о фазовом состоянии адсорбированной воды на AgJ и AgCl при температурах ниже  $0^\circ$ . В ранних работах <sup>(4)</sup> необоснованно предполагалось, что при температуре  $-20^\circ$  вода, сорбированная на порошке AgJ, находится в виде льда. Мы попытались осветить этот вопрос, для чего представили наши экспериментальные дан-

ные в виде изостер. На рис. 3 и 4 изображены, соответственно, изостеры для различных величин адсорбции на йодистом и хлористом серебре, рассчитанные по изотермам для температур 20, 10, 0 и  $-20^{\circ}$  (для  $-20^{\circ}$  принималась обратимая адсорбционная ветвь).

На рис. 3 каждая изостера состоит из двух линейных участков, пересекающихся в температурном интервале, близком к  $0^{\circ}$ . В верхней части графика пунктиром дана кривая  $\lg P = f(1/T)$  для воды в объемной фазе. Излом на этой кривой для  $0^{\circ}$  соответствует плавлению льда. Разность тангенсов угла наклона линейных отрезков в точке фазового перехода определяет тепловой эффект перехода, равный 1450 кал/моль. По аналогии, излом на изостерах адсорбции можно, по-видимому, рассматривать как формальное указание на существование фазового перехода в адсорбированной

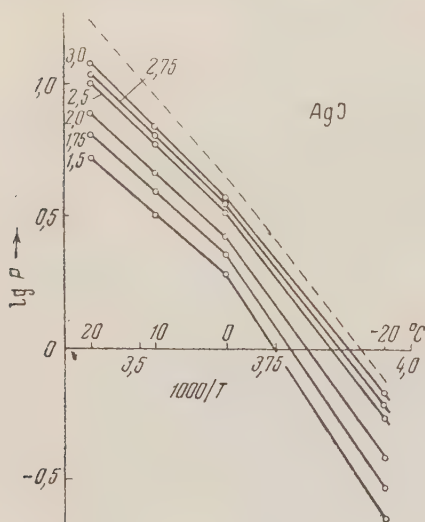


Рис. 3

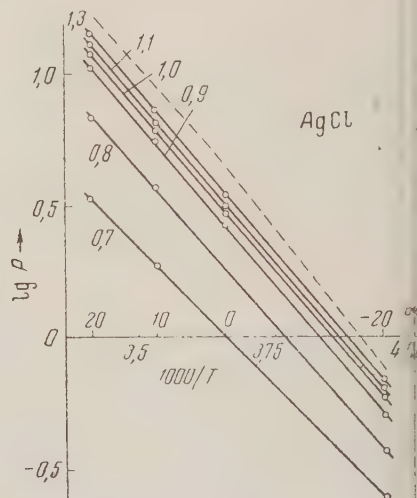


Рис. 4

воде. Мы полагаем, что фазовый переход совершается только в некоторой части адсорбированной воды, так как тепловой эффект адсорбции воды в первом и последующих мономолекулярных слоях при  $-20^{\circ}$  не приближается к теплоте плавления нормальной объемной фазы. Подобный характер изостер можно объяснить тем, что фазовый переход происходит, вероятно, в первом адсорбционном слое. Тогда вся остальная адсорбированная вода находится в квазизжидком или квазикристаллическом состоянии. Предпочтительнее считать, что при температуре  $-20^{\circ}$  на поверхности AgJ адсорбированная вода представляет квазикристаллическую фазу, поскольку по адсорбента должно вызывать сильную ориентацию полярных молекул воды, что может привести к двумерному аналогу льда. Такой вывод подтверждается также тем, что кристаллическая решетка йодистого серебра почти идентична кристаллической решетке льда.

Изображенные на рис. 4 изостеры адсорбции паров воды на хлористом серебре не имеют излома. Следовательно, тепловой эффект адсорбции как при положительных, так и при отрицательных температурах практически равен теплоте конденсации. Естественно допустить, что при  $-20^{\circ}$  вода, адсорбированная на кристаллах AgCl, находится в виде переохлажденной жидкости. Аналогичные эффекты переохлаждения жидкостей в адсорбированном состоянии наблюдались и раньше (<sup>9-13</sup>). Выше упоминалось, что при определенных условиях проведения опыта при температуре  $-20^{\circ}$  появляется своеобразная петля гистерезиса. Наличие десорбционных ветвей изотерм на рис. 1 и 2 показывает, что при любом значении давления свойства адсор-



бирова́нной воды на сорбционной и десорбционной кривых изотерм должнꙋ резко отличаться друг от друга. Если при адсорбции паров воды на хлористом серебре при  $-20^\circ$  создать в системе пересыщение, тов образующихся толстых адсорбционных пленках сильно возрастает вероятность самопроизвольной кристаллизации. Это тем более справедливо для йодистого серебра, так как адсорбированная вода на его поверхности находится в квазитвердом состоянии. Можно высказать предположение о том, что различие в характере изостер паров воды на  $\text{AgJ}$  и  $\text{AgCl}$ , обусловленное наличием фазового перехода в адсорбционном слое на йодистом серебре и отсутствием его на хлористом серебре, может быть связано с различием в поведении этих аэрозолей при искусственном засе́ве переохлажденных облаков.

При изучении процесса сорбции воды на кристаллах йодистого свинца мы столкнулись с тем обстоятельством, что сорбционное равновесие в системе не устанавливалось даже в течение 35 суток. По всей вероятности, это обусловлено тем, что на процесс физической адсорбции накладывается качественно иной процесс, сильно растянутый во времени. Одним из таких процессов, осложняющих ван-дер-ваальсову сорбцию воды на  $\text{PbJ}_2$ , может быть гидратация. Таким образом, в случае сорбции воды на  $\text{PbJ}_2$  при всех исследованных температурах мы имели дело с неравновесной системой пар — адсорбент. Поэтому мы не смогли установить связь между адсорбционным поведением  $\text{PbJ}_2$  и способностью его частиц служить ядрами кристаллизации.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
3 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> B. Vonnegut, J. Appl. Phys., 18, № 7, 593 (1947). <sup>2</sup> V. Schaefer, J. Meteor., 11, 417 (1954). <sup>3</sup> E. Fournier d'Albe, Quart. J. R. Meteor. Soc., 5, № 323, 1 (1949). <sup>4</sup> S. Birstein, J. Meteor., 12, № 4, 324 (1955). <sup>5</sup> L. Coulter, G. Candela, Zs. f. Electrochem., 56, № 5, 449 (1952). <sup>6</sup> Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, ДАН, 94, № 3, 497 (1954). <sup>7</sup> А. И. Сарахов, ДАН, 12, № 3, 464 (1957). <sup>8</sup> М. Г. Батрукова, Н. Н. Москвитин, А. И. Сарахов, Зав. лаб., 9, 1149 (1958). <sup>9</sup> A. Coolidge, J. Am. Chem. Soc., 46, 96 (1924). <sup>10</sup> J. Jones, R. Gortner, J. Phys. Chem., 36, 387 (1932). <sup>11</sup> W. Patrick, W. Land, J. Phys. Chem., 38, 1201 (1934). <sup>12</sup> W. Patrick, W. Kemmer, J. Phys. Chem., 42, 369 (1938). <sup>13</sup> Б. Н. Васильев, Б. П. Беринг, М. М. Дубинин, В. В. Серпинский, ДАН, 114, № 1, 131 (1957).

И. Б. РАБИНОВИЧ и З. В. ВОЛОХОВА

## ВЛИЯНИЕ ЗАМЕЩЕНИЯ ВОДОРОДА ДЕЙТЕРИЕМ НА ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ МОЛЕКУЛ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 27 VI 1958)

В ряде работ (<sup>1,18</sup>) было показано, что газообразные дейтеросоединения имеют меньшую поляризуемость, чем их водородные аналоги. Найдено также, что замещение водорода дейтерием вызывает уменьшение поляризуемости некоторых жидкостей: воды, перекиси водорода (<sup>2,10</sup>), бензола, циклогексана (<sup>3</sup>), дибромэтана (<sup>4</sup>).

В данной работе изучена дисперсия света и плотность и вычислена статическая поляризуемость ( $\alpha_0$ ) для 12 жидких дейтеросоединений и их водородных аналогов, указанных в табл. 1. Синтез  $\text{CDCl}_3$  описан в (<sup>5</sup>), а дейтероспиртов — в (<sup>6</sup>).  $\text{C}_6\text{D}_6$  и  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CH}_3$  получались, как описано в (<sup>7</sup>). Для получения  $\text{CD}_3\text{NO}_2$  нитрометан многократно обменивался с 0,02 раствором  $\text{NaOD}$  в  $\text{D}_2\text{O}$  при  $110^\circ$ . Вещества тщательно очищались и обессаживались. Плотность ( $\rho_4^{20}$ ) и показатель преломления ( $n_D^{20}$ ) водородных соединений отвечали надежным литературным данным (<sup>8</sup>) с точностью соответственно:  $1 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup> и  $1 \cdot 10^{-4}$ .

Показатель преломления измерялся в рефрактометре ИРФ-23 типа Пуляфриха, с относительной точностью  $2 \cdot 10^{-5}$ , при  $293 \pm 0,05^\circ \text{K}$ , для линий  $\text{H}\alpha$ , D,  $\text{Hg}_\beta$ ,  $\text{H}\beta$  и  $\text{Hg}_{\text{с-ф}}$ . Статическая поляризуемость путем экстраполяции до  $\nu = 0$  зависимости  $(n^2 + 2)/(n^2 - 1)$  от  $\nu^2$ , где  $\nu$  — частота света. Как показал Вульф (<sup>9</sup>), для бесцветных веществ и при использовании экспериментальных данных для видимой области света такая экстраполяция является теоретически обоснованной. Для всех изученных нами веществ указанная зависимость в исследованной области частот была линейной в пределах ошибки измерения  $n$ .

Плотность определялась с точностью  $1 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>, через  $5^\circ$ , в интервале  $20-70^\circ$  (для хлороформа:  $10-40^\circ$ ; метанола:  $10-60^\circ$ ). Молярный объем ( $V_x$ ) соединения с  $x\%$  D вычислялся на основе аддитивности. В табл. 1 приведены значения  $V_x$  только для  $20^\circ$ , но относительное различие молярных объемов изотопных аналогов с точностью 0,01% одинаково во всем указанном интервале температуры.

Все 12 изученных нами дейтеросоединений имеют более низкий показатель преломления и меньшую поляризуемость, чем соответствующие водородные соединения (табл. 1).

Снижение поляризуемости при замещении водорода дейтерием можно объяснить уменьшением при этом нулевой энергии ( $\varepsilon_0$ ) атомных колебаний, в то время как потенциальная кривая электронной энергии и силовые константы связей ( $f$ ) практически остаются неизменными (<sup>10</sup>). В простейшем случае двухатомной молекулы, допустив некоторые приближения, можно показать, что снижение колебательных уровней электронных спектров вызывает увеличение энергии электронных переходов ( $\varepsilon_{\text{эл}}$ ) с основного ( $i$ ) уровня на возбужденный ( $j$ ). Так, пренебрегая различием электронной энергии у H- и D-соединения на одинаковых  $i$ -уровнях и не учитывая также раз

Изотопный эффект в статической поляризуемости ( $\alpha_0$ ) и межмолекулярной дисперсионной энергии ( $\varepsilon_d$ ) 293 °К

Вещество	D, атомн. %	$n_D$	$V$ , см <sup>3</sup> /моль	$\alpha_0 \cdot 10^{24}$ см <sup>3</sup>	$\frac{\varepsilon_{d,H} - \varepsilon_{d,D}}{\varepsilon_{d,H}} \times 100$
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0	1,50110	88,87	9,950	
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub>	91	1,49909	88,69	9,896	0,41
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	0	1,4968	106,29	11,705	
C <sub>6</sub> D <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	76	1,4945	106,18	11,652	0,47
CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	0	1,38166	53,65	4,670	
CD <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	96	1,37945	53,66	4,640	1,00
CHBr <sub>2</sub> CHBr <sub>2</sub>	0	1,63773	116,42	16,018	
CDBr <sub>2</sub> CDBr <sub>2</sub>	80	1,63631	116,42	15,991	0,26
CHCl <sub>3</sub>	0	1,44590	80,17	8,258	
CDCl <sub>3</sub>	98	1,44492	80,19	8,244	0,30
CH <sub>2</sub> OHCHONCH <sub>2</sub> OH	0	1,47397	73,02	7,751	
CH <sub>2</sub> ODCHODCH <sub>2</sub> OD	96	1,47149	73,13	7,730	0,71
CH <sub>2</sub> OHCH <sub>2</sub> OH	0	1,43197	55,74	4,473	
CH <sub>2</sub> ODCH <sub>2</sub> OD	97	1,42994	55,82	4,464	0,58
CH <sub>3</sub> OH	0	1,32863	40,48	3,191	
CH <sub>3</sub> OD	70	1,32759	40,54	3,186	0,54
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0	1,36139	58,36	5,010	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OD	98	1,36060	58,45	5,006	0,42
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OH	0	1,38542	74,79	6,805	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OD	99	1,38445	74,89	6,800	0,37
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	0	1,37758	76,55	6,836	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OD	99	1,37672	76,67	6,834	0,36
CH <sub>3</sub> COOH	0	1,37200	57,24	5,038	
CH <sub>3</sub> COOD	98	1,37090	57,27	5,028	0,43

личия во вращательной энергии, ввиду того, что оно по абсолютной величине мало по сравнению с различием колебательной энергии, получим:

$$\Delta\varepsilon_{\text{эп}} = \varepsilon_{\text{эп},D}^{0,i} - \varepsilon_{\text{эп},H}^{0,i} = (\varepsilon_{0,H} - \varepsilon_{i,D})^0 - (\varepsilon_{0,H} - \varepsilon_{0,D})^i. \quad (1)$$

Так как, опустив члены высших степеней, имеем (10):

$$\begin{aligned} \varepsilon_{0,H} - \varepsilon_{0,D} &= \frac{1}{2} \hbar \omega_{O,H} (1 - \zeta) - \frac{1}{4} \hbar \omega_{O,H} \kappa_0 (1 - \zeta^2) = \\ &= \frac{\hbar}{4\pi} \mu_H^{-1/2} f^{1/2} \left( 1 - \zeta - \frac{\kappa_0}{2} + \frac{\kappa_0}{2} \zeta^2 \right), \end{aligned}$$

где  $\mu$  — приведенная масса,  $\kappa_0$  — коэффициент ангармоничности и  $\zeta = (\mu_H / \mu_D)^{1/2}$ , то из (1) находим:

$$\Delta\varepsilon_{\text{эп}} = \frac{\hbar}{4\pi} \mu_H^{-1/2} [(f^0)^{1/2} - (f^i)^{1/2}] \left[ (1 - \zeta) - \frac{\kappa_0}{2} (1 - \zeta^2) \right]. \quad (1')$$

Так как  $f^0 > f^i$ ;  $(1 - \zeta)$  и  $(1 - \zeta^2)$  — положительные величины одинакового порядка, а  $\kappa_0$  имеет порядок величины 0,01 (10), то, согласно (1'), имеем

$$\Delta\varepsilon_{\text{эп}} > 0 \text{ или } \nu_{i,D} > \nu_{i,H}, \quad (2)$$

где  $\nu_i$  — частота электронного перехода.

Следствия (2), вероятно, справедливы и для многоатомной молекулы. Такого мнения придерживаются, по-видимому, Ингольд, Рейзин и Вильон (11), так как для объяснения уменьшения поляризуемости бензола при амещении водорода дейтерием они в более приближенной форме приводят принципиально те же рассуждения, что даны выше для двухатомной молекулы. Юрей и Тил (12) объясняют большую поляризуемость тяжелой воды, по сравнению с обычной, тоже тем, что  $\nu_{i,D} > \nu_{i,H}$ .



Справедливость (2) подтверждается экспериментальными данными. Та Ингольд и Вильсон<sup>(13)</sup> для  $C_6D_6$  и  $C_6H_6$  в спектре флюоресценции бензола нашли, что  $\nu_{i,D}$  больше, чем  $\nu_{i,H}$  примерно на  $200\text{ см}^{-1}$ . Геро и Шмидт<sup>(14)</sup> на основании преддиссоциационных явлений в СН- и CD-спектрах пришли к выводу, что энергетические уровни комбинаций атомных термов у С<sub>6</sub> лежат примерно на  $350\text{ см}^{-1}$  выше, чем у СН. Франк и Вуд<sup>(15)</sup> установили, что длинноволновый предел абсорбции у  $D_2O$  лежит дальше от фиолетовой области, чем у  $H_2O$ , а следовательно,  $\nu_{i,D} > \nu_{i,H}$ . Было показано также для метана<sup>(16)</sup> и аммиака<sup>(17)</sup>, что  $J_D > J_H$ , где  $J$  — потенциал ионизации.

Поляризуемость молекулы выражается дисперсионной формулой<sup>(22)</sup>

$$\alpha = \frac{2}{h} \sum_i \frac{\nu_i P_i^2}{\nu_i^2 - \nu^2}, \quad (3)$$

где  $P_i^2$  — вероятности электронных переходов,  $\nu$  — частота падающего света.

Ввиду идентичности электронных оболочек изотопных соединений  $P_{i,D}^2 \approx P_{i,H}^2$ . Поэтому, согласно (3), для поляризуемости  $\alpha_i$  на уровне  $\nu$  получим:

$$\frac{\alpha_{i,D}}{\alpha_{i,H}} = \frac{\nu_{i,H} - \nu^2 / \nu_{i,H}}{\nu_{i,D} - \nu^2 / \nu_{i,D}}. \quad (4)$$

Так как  $\nu_{i,H} < \nu_{i,D}$ , а для бесцветных веществ  $\nu_i > \nu$ , то из (4) следует, что  $\alpha_{i,D} < \alpha_{i,H}$ . Отсюда, вероятно, вообще

$$\alpha_D < \alpha_H \quad (5)$$

в согласии с опытными данными<sup>(1)</sup>.

Подставив в (4) разложение величины  $(\nu_{i,D} - \nu^2 / \nu_{i,D})^{-1}$  в ряд получим:

$$\begin{aligned} \frac{\alpha_{i,D}}{\alpha_{i,H}} = \frac{\nu_{i,H}}{\nu_{i,D}} - \nu^2 \left( \frac{1}{\nu_{i,H} \nu_{i,D}} - \frac{\nu_{i,H}}{\nu_{i,D}^3} \right) - \nu^4 \left( \frac{1}{\nu_{i,H} \nu_{i,D}^3} - \frac{\nu_{i,H}}{\nu_{i,D}^5} \right) - \\ - \nu^6 \left( \frac{1}{\nu_{i,H} \nu_{i,D}^5} - \frac{\nu_{i,H}}{\nu_{i,D}^7} \right) - \dots - \nu^{2n} \left( \frac{1}{\nu_{i,H} \nu_{i,D}^{2n-1}} - \frac{\nu_{i,H}}{\nu_{i,D}^{2n+1}} \right) - \dots \end{aligned} \quad (6)$$

В (6) все множители у  $\nu^{2n}$  имеют общий вид, и, поскольку  $\nu_{i,D} > \nu_{i,H}$ , эти множители положительны. Ввиду этого и так как в правой части (6) вычитаются члены, начиная со второго, вычитаются из  $(\nu_{i,H} / \nu_{i,D})$ , то с ростом  $\nu$  различие между  $\alpha_D$  и  $\alpha_H$  увеличивается. Это также отвечает экспериментальным литературным и нашим данным.

Для статистической поляризуемости ( $\nu = 0$ ) из (4) имеем:

$$\left( \frac{\alpha_{i,D}}{\alpha_{i,H}} \right)_0 = \frac{\nu_{i,H}}{\nu_{i,D}}. \quad (7)$$

При средних температурах следствием соотношения (5) является уменьшение межмолекулярной дисперсионной энергии ( $\epsilon_d$ ) при замещении водорода дейтерием\*. Так, по формуле Слетера и Кирквуда<sup>(23)</sup>

$$|\epsilon_d| = \frac{3eh}{8\pi r^5} \left( \frac{n\alpha_0^3}{m} \right)^{1/2}, \quad (8)$$

где  $n$  — суммарное число электронов во внешних оболочках атомов, входящих в молекулу,  $m$  и  $e$  — масса и заряд электрона,  $r$  — расстояние между

\* Белл<sup>(18)</sup> предлагает также другой подход к следствию (5). Он качественно связывает (5) с тем, что, вследствие ангармоничности нулевых атомных колебаний, увеличение среднего межъядерного расстояния, относительно его значения в минимуме потенциальной кривой, в случае D-соединения меньше, чем у H-соединения.

молекулами. В первом приближении  $(r_H/r_D)^3 = V_H/V_D$ . Поэтому

$$\frac{\epsilon_{D,D}}{\epsilon_{D,H}} = \left(\frac{V_H}{V_D}\right)^2 \left(\frac{\alpha_{0,D}}{\alpha_{0,H}}\right)^{3/2}. \quad (9)$$

Как видно из табл. 1, расчет по (9) показал, что у изученных веществ  $|\epsilon_{D,D}| < |\epsilon_{D,H}|$  (средние температуры). (10)

Это обусловлено тем, что при средних температурах относительное различие величины  $\alpha^{3/2}$  изотопных аналогов больше такого различия значений  $V^2$ , так что, согласно (9), знак отношения  $(\epsilon_{D,D}/\epsilon_{D,H})$  определяется знаком отношения  $(\alpha_{0,D}/\alpha_{0,H})$ .

Следствие (10) находится в соответствии с тем, что замещение водорода дейтерием вызывает снижение критической температуры <sup>(24)</sup>, если она находится не в области низких температур, а также с тем, что дейтеросоединения имеют большую сжимаемость, чем их водородные аналоги <sup>(6)</sup>, если исключить область низких температур.

Однако при низких температурах на молярный объем резко влияет изменение амплитуды нулевых колебаний молекул. Поэтому у  $D_2$  и  $H_2$  около 19,5°K, например,  $V_D$  меньше, чем  $V_H$ , на 17% <sup>(19)</sup>, а у  $He^4$  и  $He^3$  <sup>(20)</sup> при 2°K  $V_4$  меньше, чем  $V_3$ , на 29%. В этих случаях различие величины  $\epsilon_D$  изотопных аналогов, согласно (9), определяется, главным образом, различием значений  $V$ , и

$$|\epsilon_{D,D}| > |\epsilon_{D,H}| \text{ (низкие температуры)}. \quad (11)$$

Так, если подставить в (9) относящиеся к 2°K значения  $V$  и  $\alpha_0$  <sup>(21)</sup> для  $He^4$  и  $He^3$ , то получим, что  $|\epsilon_{D,4}|$  больше  $|\epsilon_{D,3}|$  на 45%. Интересно, что результат этого весьма приближенного расчета хорошо согласуется с экспериментальными данными о теплоте  $\gamma$ -образования  $He^4$  и  $He^3$  <sup>(20)</sup>: при 2°K, соответственно, 22,2 кал/моль\* и 11,1 кал/моль.

Следствие (11) отвечает также тому, что  $D_2$  и  $He^4$  имеет большую критическую температуру, чем, соответственно,  $H_2$  и  $He^3$  <sup>(24)</sup>.

Выражаем благодарность проф. Л. С. Маянцу за обсуждение результатов.

Институт химии  
при Горьковском государственном университете  
им. Н. И. Лобачевского

Поступило  
6 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> T. Larsen, Zs. Phys., **100**, 543 (1936); **105**, 164 (1937); **111**, 391 (1938); O. E. Frivold et al., Nature, **138**, 330 (1936); Phys. Zs., **37**, 134 (1936). <sup>2</sup> M. K. Hibbs, P. A. Giguere, Canad. J. Chem., **29**, 173 (1951). <sup>3</sup> J. A. Dixon, R. W. Schiessler, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2197 (1954). <sup>4</sup> J. Verhulst, J. C. Juners, Bull. Soc. Chim. Belg., **58**, 73 (1949). <sup>5</sup> И. Б. Рабинович, П. Н. Николаев, З. Э. Гочалиев, Н. Н. Третьякова, ДАН, **110**, 241 (1956). <sup>6</sup> И. Б. Рабинович, В. Г. Голов, Н. А. Ефимова, С. М. Рустамов, ДАН, **14**, 590 (1957). <sup>7</sup> И. Б. Рабинович, В. И. Кучерявый, П. Н. Николаев, ЖФХ, **32**, в. 7 (1958). <sup>8</sup> J. Timmermans, Phys.-Chem. Constants of Pure Organic Compounds, N. Y., 1950. <sup>9</sup> P. Wulff, Zs. phys. Chem., **21**, 68 (1933). <sup>10</sup> А. И. Бродский, Химия изотопов, М., 1957; Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, М., 1949. <sup>11</sup> C. K. Ingold, C. G. Raia, C. L. Wilson, J. Chem. Soc., 1936, 915. <sup>12</sup> H. C. Urey, C. K. Teal, Rev. Mod. Phys., **7**, 34 (1935). <sup>13</sup> C. K. Ingold, C. L. Wilson, J. Chem. Soc., 1936, 941. <sup>14</sup> L. Gero, R. Schmid, Zs. Phys., **118**, 210 (1941). <sup>15</sup> J. Franck, C. W. Wood, Phys. Rev., **45**, 667 (1934). <sup>16</sup> R. E. Honig, J. Chem. Phys., **16**, 105 (1948). <sup>17</sup> H. Neuert, Zs. Naturforsch., **7a**, 293 (1952). <sup>18</sup> R. P. Bell, Trans. Farad. Soc., **38**, 422 (1942). <sup>19</sup> E. C. Kerr, J. Am. Chem. Soc., **74**, 824 (1952). <sup>20</sup> E. C. Kerr, Phys. Rev., **96**, 551 (1954); В. Кеэом, Гелий, М., 1949. <sup>21</sup> В. П. Пешков, ЖЭТФ, **33**, 833 (1957). <sup>22</sup> М. В. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, М., 1955; Молекулярная оптика, М., 1951. <sup>23</sup> J. C. Slater, J. G. Kirkwood, Phys. Rev., **37**, 682 (1931). <sup>24</sup> И. Б. Рабинович, А. Горбушенков, ДАН, **120**, № 3 (1958).

\* Эта величина относится к  $HeI$ , однако в данном случае это, по-видимому, не имеет существенного значения. Как известно, теплота  $\lambda$ -превращения в жидком гелии ничтожна, между 1,75° и 3,5°K теплота парообразования изменяется только в пределах 4%.

Ю. С. САЯСОВ

# О РАВНОВЕСНОЙ ИОНИЗАЦИИ, СОЗДАВАЕМОЙ ЧАСТИЦАМИ ПЫЛИ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 4 VI 1958)

Как известно, ионизация в углеродсодержащих пламенах во многих случаях определяется в основном термоэмиссией электронов с углеродных пылинок, которые обычно являются весьма однородными и характеризуются средним радиусом  $r$  порядка  $10^{-6}$  см и работой выхода  $\varphi_0 = 4,35$  эв. Поскольку работа выхода с заряженных углеродных частиц должна существенно отличаться от  $\varphi_0$ , то при температурах, представляющих интерес, может играть существенную роль многократная ионизация пылинок, что следует учитывать при расчете равновесной концентрации электронов в таких системах. Подобные расчеты были проведены недавно <sup>(1, 2)</sup> путем исследования бесконечных рядов, определяющих концентрацию электронов при наличии многократной ионизации частиц. В настоящей заметке дается полное в математическом отношении решение задачи о равновесной ионизации в системе, образованной частицами пыли, с помощью хорошо изученных  $\theta$ -функций, позволяющих выразить равновесную концентрацию электронов в замкнутом виде формулой, содержащей в качестве предельных случаев как формулу Саха (справедливую при достаточно низких температурах) так и найденное в <sup>(1, 2)</sup> простое асимптотическое выражение, справедливое при достаточно высоких температурах, а также исследовать область промежуточных температур.

Будем предполагать сначала, что частицы являются идентичными. Введем обозначения:  $n$  (см<sup>-3</sup>) — концентрация частиц;  $n_e$  (см<sup>-3</sup>) — концентрация электронов,  $n_m^+$  (см<sup>-3</sup>) — концентрация частиц, имеющих положительный заряд  $+me_0$  ( $e_0$  — заряд электрона,  $m=1, 2, \dots$ );  $n_m^-$  (см<sup>-3</sup>) — концентрация частиц, имеющих отрицательный заряд  $-me_0$ ;  $n_0$  (см<sup>-3</sup>) — концентрация нейтральных частиц. Излагаемая ниже постановка задачи целиком совпадает с принятой в <sup>(2)</sup>.

Условия квазинейтральности системы и сохранения полного числа частиц позволяют написать соотношения <sup>(2)</sup>:

$$n_e = \sum_{m=1}^{\infty} mn_m^+ - \sum_{m=1}^{\infty} mn_m^-, \quad n = n_0 + \sum_{m=1}^{\infty} n_m^+ + \sum_{m=1}^{\infty} n_m^-. \quad (1)$$

(Суммирование по  $m$  в (1) распространено, как и в <sup>(1, 2)</sup>, до бесконечности, поскольку заряд частиц, положительных или отрицательных, в принципе может быть очень большим.)

Константу равновесия  $K_m^+$  для процесса однократной ионизации частицы с зарядом  $+(m-1)e_0$  можно определить соотношением  $n_m^+ = K_m^+ / n_e \cdot n_{m-1}^+$ , где <sup>(1, 3)</sup>  $K_m = 2 \left( \frac{m_e kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp[-\varphi/kT] = K \exp[-(m-1)/2\sigma^2]$ ,  $\varphi = \varphi_0 - \frac{(m-1)e_0^2}{r}$ ,  $K = 2 \left( \frac{m_e kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp[-\varphi_0/kT]$ ,  $\sigma^2 = rkT/e_0^2$  ( $T$  — абсолютная температура,  $m_e$  — масса электрона). Потенциал ионизации частицы с зарядом  $(m-1)e_0$  записан, как и в <sup>(1)</sup>, в виде  $\varphi = \varphi_0 + (m-1)e_0^2/r$ , что, по-видимому, законно для сферических и достаточно хорошо проводящих частиц.



отношение статистических весов для начального и исходного состояния частицы, как и в (1), принято равным единице.

Отсюда легко находим связь  $n_m^+$  с концентрацией нейтральных частиц

$$n_m^+ = r_0 \prod_{i=1}^m K_i^+ / n_e = n_0 a^m \exp \left[ -\frac{(m-1)m}{2\sigma^2} \right], \quad a = K / n_e.$$

Аналогичным образом, вводя константу равновесия для процесса однократной ионизации частицы с отрицательным зарядом  $-me_0$ ,  $K_m^- = 1/Ke^{-m^2/2\sigma^2}$ ,

находим соотношение между  $n_m^-$  и  $n_0$ :  $n_m^- = n_0 \prod_{i=1}^m K_i^- n_e = n_0 a^{-m} \exp \left[ -m(m+1)/2\sigma^2 \right]$ . Подставляя определенные таким образом  $n_m^+$  и  $n_m^-$  в (1), находим формулы (2):

$$\frac{n_e}{n} = \frac{\sum_{m=-\infty}^{\infty} m a^m \exp \left[ \frac{-m(m-1)}{2\sigma^2} \right]}{\sum_{m=-\infty}^{\infty} a^m \exp \left[ \frac{-m(m-1)}{2\sigma^2} \right]}, \quad \frac{n_0}{n} = \frac{1}{\sum_{m=-\infty}^{\infty} a^m \exp \left[ \frac{-m(m-1)}{2\sigma^2} \right]}, \quad (2)$$

Пользуясь элементарными преобразованиями,  $n_e/n$  можно выразить с помощью эллиптических  $\theta$ -функций. Обозначим  $\ln a = 2\pi v$ . Тогда

$$\sum_{m=-\infty}^{\infty} a^m \exp \left[ -m(m-1)/2\sigma^2 \right] = \exp [\pi v + 1/8 \sigma^2] \times \\ \times \sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp [(2n+1)\pi v] \exp \left[ -\frac{(n+1/2)^2}{2\sigma^2} \right] = \exp [\pi v + 1/8 \sigma^2] \theta_2(-iv, \rho),$$

где (4,5)  $\theta_2(x, \rho)$  — эллиптическая  $\theta$ -функция,  $\theta_2(x, \rho) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} q^{(n+1/2)^2} \exp [(2n+1)\pi x i]$ ,  $q = e^{-\pi \rho}$  (т. е. здесь  $\rho = 1/2 \pi \sigma^2$ ). Отсюда имеем:

$$\frac{n_e}{n} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2\pi} \frac{d}{dv} \ln \theta_2(-iv, \rho), \quad \frac{n_0}{n} = \frac{1}{\exp [\pi v + 1/8 \sigma^2] \theta_2(-iv, \rho)}.$$

Пользуясь известными преобразованиями  $\theta_2(iv, \rho) = \rho^{-1/2} e^{\pi v^2/\rho} \theta_0\left(-\frac{v}{\rho}, \frac{1}{\rho}\right)$

$\theta_0(x, \rho) = \theta_3\left(\frac{1}{2} - x, \rho\right)$  (4), находим окончательно

$$\frac{n_e}{n} = y + \frac{\rho}{2\pi} \frac{d}{dy} \ln \theta_3(y, \rho), \quad \frac{n_m^\pm}{n} = \rho^{-1/2} \exp \left[ \frac{-\pi(y \mp m)^2}{\rho} \right] \cdot \frac{1}{\theta_3(y, \rho)}. \quad (3)$$

Здесь  $y = \sigma^2 \ln \frac{K}{n_e} + \frac{1}{2}$ ,  $\rho = 2\pi \sigma^2$ ,  $m = 1, 2, \dots$

Исследуем теперь некоторые предельные случаи в формулах (3). Пусть начала  $\rho \gg 1$  (достаточно высокие  $T$  и  $r$ ). Пользуясь известными асимптотическими выражениями для  $\theta_3(y, \rho)$ ,  $\frac{d}{dy} \ln \theta_3(y, \rho)$ , справедливыми при  $\rho \gg 1$  (4), легко находим в этом случае \*\*

$$\frac{n_e}{n} = y - 2\rho e^{-\pi \rho} \sin 2\pi y, \quad \frac{n_m^\pm}{n} = \frac{1}{\sqrt{2\pi \sigma^2}} \exp \left[ -\frac{(y \mp m)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (4)$$

где остаток  $-2\rho e^{-\pi \rho} \sin 2\pi y$  всегда мал при  $\rho \gg 1$ .

\* Будучи записана с помощью бесконечных рядов  $\theta_3 = \sum_{m=-\infty}^{\infty} q^{n^2} e^{2\pi n y i}$ ,  $q = e^{-\pi \rho}$ , эта формула совпадает с найденной в (2).

\*\* Формула  $n_e/n = \sigma^2 \ln(K/n_e) + 1/2$  была впервые найдена А. Эйбиндером (1). Правильное условие ее применимости  $2\pi \sigma^2 \gg 1$  было указано в (2).

Отметим, что согласно (4) при  $\rho \gg 1$  концентрация частиц с зарядом  $m$  характеризуется гауссовским распределением<sup>(2)</sup>, причем  $y$  имеет смысл положительного заряда, которому отвечает наибольшая концентрация.

При  $q = e^{-\pi\rho} \ll 1$  (достаточно низкие  $T$  и  $r$ ), пользуясь асимптотическим выражением для  $d \ln \theta_3(y, \rho) / dy$ , справедливым при  $e^{-\pi/\rho} \ll 1$ <sup>(4)</sup>, из которого следует, что

$$\begin{aligned} \frac{\rho}{2\pi} \frac{d \ln \theta_3}{dy} &= -y + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{\operatorname{sh} \frac{2\pi n y}{\rho}}{\operatorname{sh} \frac{\pi n}{\rho}} \cong \\ &\cong -y + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} a^n + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} (a^n - a^{-n}) e^{-n/2\sigma^2}, \end{aligned}$$

получаем в этом случае формулу Саха

$$\frac{n_e}{n} = \frac{K/n_e}{1 + K/n_e} + O(\rho) \quad \text{или} \quad \frac{n_e}{K} = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \frac{n}{K}} \quad (5)$$

с поправкой  $O(\rho)$ , имеющей порядок  $n_e/K e^{1/2\sigma^2}$  при  $K/n_e \ll 1$ .

Отметим, наконец, что независимо от величины  $\sigma^2$  при  $n \rightarrow \infty$   $n_e$  определяется из условия  $y \rightarrow 0$ . Действительно, при  $n \rightarrow \infty$   $n_e$  должно оставаться конечной, и поэтому  $y$  при  $n \rightarrow \infty$  определяется уравнением  $y + \frac{\rho}{2\pi} d \ln \theta_3 / dy = 0$ , которое, как легко показать, имеет единственное решение  $y = 0$ . Таким образом, при  $n \rightarrow \infty$ ,  $n_e \rightarrow n_e^0 = K e^{1/2\sigma^2}$ , т. е. при  $\sigma^2 \gg n_e^0 = K$ , где  $K$  есть не что иное, как равновесная ионизация над поверхностью вещества, характеризующегося работой выхода  $\phi_0$ .

Пользуясь таблицами  $\theta$ -функций<sup>(5)</sup>, можно найти значения  $n_e/n$  также при промежуточных значениях параметров, для которых формулы (4) и (5) не справедливы. На рис. 1 приведены найденные таким образом графики зависимости  $\lg n_e/K$  от  $\lg n/K$  при различных значениях параметра  $\sigma^2$ , охватывающие весь представляющий интерес диапазон изменения  $r$  и  $T$ . Из этих графиков видно, что формула Эйнбиндера  $\frac{n_e}{n} =$

$= \sigma^2 \ln \frac{n_e}{K} + \frac{1}{2}$  выполняется с хорошей точностью во всей области изменения  $n/K$  уже при  $\sigma^2 \gtrsim 0,2$ .

Отметим в заключение, что найденные формулы легко обобщаются на случай, когда в системе присутствуют пылинки различных сортов (имеющие разные  $r$  и  $\phi_0$ ). Если ввести величины  $n_{m_i}^+$ ,  $n_{m_i}^-$ ,  $n_0^{(i)}$  и  $n^{(i)}$ , где  $n_{m_i}^{\pm}$  — число частиц  $i$ -го сорта с зарядом  $\pm m$ ;  $n_0^{(i)}$  — число нейтральных частиц;  $n^{(i)}$  — полное число частиц  $i$ -го сорта;  $n$  — полное число частиц, то, пользуясь выражениями для констант  $K_{m_i}^{\pm}$  и соотношениями

$$n_e = \sum_i \left( \sum_{m_i=1}^{\infty} (m_i n_{m_i}^+ - m_i n_{m_i}^-) \right), \quad n^{(i)} = n_0^{(i)} + \sum_{m_i=1}^{\infty} n_{m_i}^+ + \sum_{m_i=1}^{\infty} n_{m_i}^-,$$

легко находим формулу для  $n_e$ , являющуюся простым обобщением (3):

$$\frac{n_e}{n} = \sum_i \frac{n^{(i)}}{n} \left( y_i + \frac{\rho_i}{2\pi} \frac{d \ln \theta_3(y_i, \rho_i)}{dy_i} \right), \quad (6)$$

где величины  $y_i$ ,  $\rho_i$  относятся к частицам  $i$ -го сорта,

$$\rho_i = 2\pi\sigma_i^2, \quad \sigma_i^2 = r_i kT / e_0^2, \quad y_i = \sigma^2 \ln \frac{K_i}{n_e} + \frac{1}{2}.$$

Формула (6) позволяет легко находить  $n_e/n$  и в том случае, когда в системе присутствуют пылинки нескольких сортов с сильно различаю-

цими свойствами. Предположим, в частности, что пылинки различаются только радиусами, причем их плотность в зависимости от радиуса меняется непрерывно по гауссовому закону, т. е.  $dn/n = n^{(i)}/n = \frac{1}{\sqrt{2\pi\kappa^2}} \times \exp\left[-\frac{(r-R)^2}{2\kappa^2}\right] dr$  (принято, что  $R^2/2\kappa^2 \gg 1$ ). Если  $\rho_0 = 2\pi \frac{kTR}{e_0^2} \gg 1$ , то

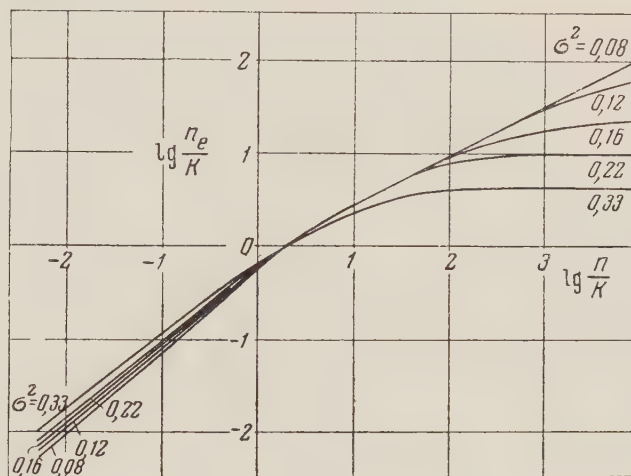


Рис. 1

естественно использовать выведенную ранее формулу  $y + \frac{\rho}{2\pi} \frac{d}{dy} \ln \theta_3(y, \rho) \cong y - 2\rho e^{-\pi\rho} \sin 2\pi y$  и тогда концентрация электронов

$$\begin{aligned} \frac{n_e}{n} &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\kappa^2}} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{(r-R)^2}{2\kappa^2}\right] (y - 2\rho e^{-\pi\rho} \sin 2\pi y) dr \cong \\ &\cong \sigma_0^2 \ln \frac{K}{n_e} + \frac{1}{2} - \frac{2}{\sqrt{2\pi\kappa^2}} \int_0^\infty \rho \sin 2\pi y \exp\left[-\pi\rho - \frac{(r-R)^2}{2\kappa^2}\right] dr, \\ \sigma_0^2 &= RkT/e_0^2, \quad \rho_0 = 2\pi\sigma_0^2, \quad \rho = 2\pi\sigma^2. \end{aligned}$$

Поскольку в выписанном интеграле экспонент имеет минимум, равный  $-(\pi\rho_0 - \frac{\pi^2}{2}\rho_0^2 \frac{\kappa^2}{R^2})$ , то при  $\pi\rho_0 - \frac{\pi^2}{2}\rho_0^2 \frac{\kappa^2}{R^2} \gg 1$  его можно вычислить методом перевала. Таким образом находим:

$$\begin{aligned} \frac{n_e}{n} &= \sigma_0^2 \ln \frac{K}{n_e} + \frac{1}{2} - 2\rho_m \sin 2\pi y_m \exp\left[-\pi\rho_0 \left(1 - \frac{\pi}{2}\rho_0 \frac{\kappa^2}{R^2}\right)\right], \\ \rho_m &= 2\pi\sigma_m^2 = \rho_0 - \pi\rho_0^2 \frac{\kappa^2}{R^2}, \quad y_m = \sigma_m^2 \ln \frac{K}{n_e} + \frac{1}{2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Из (7) следует, что формула Эйнбиндера имеет место и в случае, когда радиусы пылинок не постоянны, а распределены по гауссовому закону, если дисперсия этого распределения  $\kappa$  достаточно мала, именно подчиняется условию  $\pi\rho_0 - \frac{\pi^2}{2}\rho_0^2 \frac{\kappa^2}{R^2} \gg 1$ , и  $2\kappa^2/R^2 \ll 1$ .

Выражаю благодарность проф. А. С. Компанейцу за обсуждение работы.

Поступило  
23 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Einbinder, J. Chem. Phys., 26, 948 (1957). <sup>2</sup> А. А. Аршинов, А. К. Мусин, ДАН, 120, № 4 (1958). <sup>3</sup> Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, 1951, стр. 331. <sup>4</sup> А. М. Журавский, Справочник по эллиптическим функциям, Изд. АН СССР, 1941. <sup>5</sup> Е. Янке, Ф. Эмде, Таблицы функций, 1948.



В. А. ШАРПАТЫЙ, В. Д. ОРЕХОВ и М. А. ПРОСКУРНИН

# ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ НИТРАТА НАТРИЯ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ НА СТЕПЕНЬ ЕГО РАДИОЛИТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 5 VI 1958)

Появление продуктов радиолитических реакций в водных растворах обусловлено в первую очередь взаимодействием радикалов Н и ОН с молекулами растворенных веществ. Комбинируя условия облучения и состава раствора, можно достичь выхода продуктов реакции, соответствующего полному использованию радиолизированных молекул воды (порядка 12—13 молекул на 100 эв) (1).

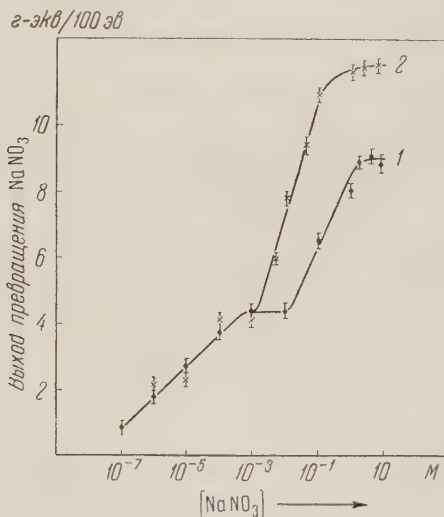


Рис. 1. Зависимость  $G_{\text{NaNO}_2}$  (г-экв/100 эв) от концентрации  $\text{NaNO}_3$  в щелочном растворе (pH=14)

наблюдали Мальман и Швейцер в 0,1—5М растворах  $\text{NaNO}_3$  (2). В 1М и более концентрированных растворах  $\text{NaNO}_3$   $G_{\text{NO}_2^-}$  сохраняется постоянным (~9 экв/100 эв).

Введение в раствор нитрата сопряженного акцептора ОН-радикалов глицерина (3) [10<sup>-3</sup> М], при тех же условиях облучения не изменяет ход зависимости  $G_{\text{NO}_2^-}$  от  $[\text{NaNO}_3]$  в начальном участке кривой до значения концентрации  $\text{NaNO}_3$  5·10<sup>-4</sup> М. Однако присутствие глицерина в растворе сокращает величину пологого участка кривой. При концентрациях  $\text{NaNO}_3$  в растворе, превышающих 5·10<sup>-3</sup> М, кривая зависимости  $G_{\text{NO}_2^-}$ — $[\text{NaNO}_3]$

\* В работе был использован источник γ-лучей Co<sup>60</sup> в 30 г-экв Ра, выход  $\text{NaNO}_2$  определялся по начальным участкам кривых зависимости накопления  $\text{NaNO}_2$  от дозы (в интервале 0÷25 000 г).  $\text{NO}_2^-$  определялся колориметрически по реакции диазотирования фенола с сульфамиловой кислотой.

имеет большую крутизну, чем в случае отсутствия глицерина (рис. 1, 2).  
В  $1 \div 6M$  растворах  $NaNO_3$ , содержащих глицерин, достигается более высокое предельное значение  $G_{NO_2^-}$  ( $\sim 12$  экв/100 эв).

Сравнение выходов газообразных продуктов в  $1M$  растворах нитрата натрия без глицерина и с глицерином показывает, что  $G_{H_2}$  уменьшается с  $0,06$  мол/100 эв до  $0,04$  мол/100 эв, а выход кислорода, соответственно, от  $0,40$  до  $0$ . Приведенные экспериментальные данные хорошо согласуются с предположением о протекании сопряженных реакций окисления глицерина и восстановления нитрата натрия в водных растворах и подтверждают возможность дополнительного вовлечения  $H\cdot$  и  $OH\cdot$ -радикалов в реакции восстановления нитрата и окисления глицерина из реакций рекомбинации. Следует отметить, что полученное значение предельного выхода восстановления нитрат-иона атомами  $H$  в присутствии глицерина  $12$  экв/100 эв в  $1 \div 6M$  растворах  $NaNO_3$  (предполагая, что такое же количество  $OH\cdot$ -радикалов участвует в окислении глицерина) соответствует использованию  $2$  пар радикалов в реакциях окисления—восстановления ( $12$  молекул воды). Эта величина совпадает с результатами Файрстона ( $G_{H+OH} = 11,7 \pm 0,6$ ) <sup>(4)</sup>, изучавшим иницируемый излучением изотопный обмен между атомами  $H$  и  $D$  в парах воды. В этих условиях опыта, по сравнению с жидкой фазой, не проявляется эффект ячейки Франка—Рабиновича, имеет место значительное уменьшение плотности реакционной среды и, следовательно, заметно возрастает скорость диффузии  $H\cdot$  и  $OH\cdot$ -радикалов, образовавшихся при возбуждении молекул воды. Таким образом, возрастает степень участия свободных радикалов в реакциях обмена.

В области концентраций  $NaNO_3$   $10^{-4} \div 10^{-2}$   $M$  (рис. 1, 1) достигается постоянство  $G_{NO_2^-} \cong 4$  экв/100 эв, связанное, очевидно, с практически полным связыванием ионами нитрата радикалов  $H$ , образующихся из ионизированных молекул воды. Необходимая для полного связывания атомов  $H$  концентрация  $NO_3^-$  несколько превышает значение локальной концентрации атомов  $H$  в треке ионизирующей частицы, что зависит от реакционной способности  $NO_3^-$  по отношению к атому  $H$ . В работах <sup>(6,7)</sup> было показано, что для растворов некоторых соединений интервал этих предельных концентраций может варьировать от  $10^{-5}$  до  $10^{-2}$   $M$ .  $G_{NO_2^-} = 9$  экв/100 эв и его постоянство в  $2 \div 6M$  растворах нитрата, превышающее использование радикальных продуктов из ионизированных молекул воды, не может быть обусловлено только прямым действием  $\gamma$ -лучей на  $NO_3^-*$  (как было показано ранее <sup>(3,8)</sup> с замораживанием растворов  $NaNO_3$  тех же концентраций при облучении).  $G_{NO_2^-}$  за счет прямого действия излучения при этом не может превысить  $10$ — $15\%$  от общего выхода восстановления нитрат-иона. Этот вывод подтверждается опытами с растворами кристаллогидратов солей нитрата <sup>(5)</sup>, где концентрация  $NO_3^-$  была порядка  $10$   $M$ . В этих условиях облучения эффект прямого действия  $\gamma$ -лучей на  $NO_3^-$  приобретает значительный вес и в то же время  $G_{NO_2^-}$  падает до  $1$ — $1,5$  экв/100 эв.

Как было указано выше, введение глицерина в разбавленные растворы  $NaNO_3$  ( $10^{-7} \div 10^{-5}$   $M$ ) не влияет на ход зависимости  $G_{NO_2^-}$  от  $[NaNO_3]$  (кривые 1 и 2 на рис. 1 совпадают). Такое совпадение может быть обусловлено недостаточной точностью определения  $NO_2^-$  в разбавленных растворах ( $\sim 20\%$ ). Следовало бы ожидать в этих условиях достижения постоянного выхода ( $4$  экв/100 эв) при более низких значениях концентрации

\* Мальман и Швейцер повышенный выход  $NO_2^-$  в кислых растворах нитрата ( $0,1 \div 5$   $M$ ) объясняют прямым действием излучения на  $NO_3^-$ -ион.

$\text{NO}_3^-$  в растворе, так как глицерин ( $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) должен был бы облегчить вовлечение в реакцию атомов Н.

В заключение отметим, что примененный в работе метод изменения концентрации растворенного вещества ( $\text{NaNO}_3$ ) и введение сопряженного акцептора (глицерин) позволили разграничить условия радиолиза, в которых проявляется действие ионизированных и возбужденных молекул воды.

Научно-исследовательский физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
3 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. А. Проскурнин, В. Д. Орехов, Е. В. Барелко, Усп. хим. 24, 584 (1955). <sup>2</sup> Н. А. Mahlman, G. K. Schweitzer, J. Inorg. and Nuc. Chem., 5, 213 (1958). <sup>3</sup> В. А. Шарпатый, В. Д. Орехов, М. А. Проскурнин, Сборн. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд. АН СССР, 1958, стр. 43. <sup>4</sup> R. F. Fireston, J. Am. Chem. Soc. 79, 21, 5593 (1957). <sup>5</sup> М. А. Проскурнин, Я. М. Колотыркин. Докл. 2 Международн. конфер. по мирному использованию атомной энергии в Женеве, 1955. <sup>6</sup> H. Frick, E. J. Hart, J. Chem. Phys., 6, 229 (1938). <sup>7</sup> Z. M. Vasq, Fundamentals of Radiobiology, London, 1955. <sup>8</sup> В. А. Шарпатый, Тр. Всесоюз. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1958, стр. 111.



Академик АН АрмССР Г. Х. БУНЯТЯН и А. С. ОГАНЕСЯН

## ДЕЙСТВИЕ ИНСУЛИНА НА ОБРАЗОВАНИЕ АММИАКА В ПОЧКАХ И ВЫДЕЛЕНИЕ ЕГО С МОЧОЙ

Экскреция аммиака является одной из важных функций почек. Образовавшийся в тканях аммиак нейтрализуется соответствующими процессами (синтез мочевины и глутамина, образование аминокислот из кетокислот и др.). Некоторая часть свободного аммиака переносится кровью в почки и выделяется с мочой. Однако основная часть аммиака мочи по многочисленным литературным данным образуется за счет ферментативного распада глутамина (<sup>1</sup>). Некоторую роль у отдельных животных играет и дезаминирование аминокислот в почках. Распад глутамина в клетках канальцев почек совершается с участием глутаминазы, активностью которой определяется интенсивность выделения аммиака. Процесс экскреции аммиака почками связывается также с активностью угольной ангидразы, которая, ускоряя синтез угольной кислоты, повышает титруемую кислотность мочи, что приводит к большему поступлению аммиака из почечной ткани в мочу. Проблема выделения аммиака почками была предметом многочисленных исследований, которые привели к установлению определенных закономерностей его образования и выделения. Были также выявлены особенности выделения аммиака у различных видов животных (<sup>2,3</sup>).

Наши предыдущие исследования показали благотворное действие малых доз инсулина на деятельность здоровых почек; малые дозы инсулина усиливали процессы фильтрации и секреции и повышали диурез (<sup>4,5</sup>). Введение инсулина у собак оказывало благотворный эффект и на воспаленную почку. По литературным данным инсулин способствует синтезу мочевины и белков в тканях, ускоряет включение аминокислот в тканевые белки и понижает содержание аминного азота в плазме крови (<sup>6-8</sup>). В связи с этим мы задались целью выяснить влияние инсулина на выделение аммиака с мочой, являющееся одним из характерных процессов почечной деятельности. С этой целью были поставлены опыты на собаках с выведенными на кожу кивота мочеточниками по способу Павлова—Орбели.

Мочу собирали через каждые 15 мин. в течение 2 час. после внутривенного введения (v. jugularis externa) инсулина, разведенного в физиологическом растворе. В пробах мочи определяли количество аммиака (по Конвею), титруемую кислотность, рН мочи, количество выделенных фосфатов с мочой (по Фиске—Суббароу). В крови определяли содержание глюкозы (по методике Кагедорна—Иенсена в видоизменении Дюмазера) в различные сроки от начала опыта, с целью установления взаимосвязи между гипогликемическим состоянием и интенсивностью образования и выделения аммиака с мочой.

Для определения активности глутаминазы и угольной ангидразы мы ставили опыты с гомогенатами почек крыс, имея в виду некоторые общие черты деятельности почек у млекопитающих. Активность глутаминазы определяли по методике Ректора, Леонарда и сотр. (<sup>9,10</sup>), а активность угольной ангидразы — по Крепсу. Исследования, касающиеся действия инсулина на выделение аммиака, фосфатов с мочой, титруемую кислотность

и рН мочи проведены на трех собаках. Ввиду однотипности полученных результатов, на рис. 1 приводятся данные только одного опыта (подопытная собака «Бетта»), которые характеризуют действие инсулина на различные стороны почечной деятельности. Как показывают приведенные данные (рис. 1), в контрольных опытах диурез, количество выделенного с мочой аммиака, фосфатов, титруемая кислотность и рН мочи в течение 2½ час не подвергаются особым изменениям и колеблются в следующих пределах: аммиак 2,2—2,7 мг, титруемая кислотность 1,3—1,7 мг, фосфаты 0,66—0,76 мг, рН 6,8—7,3, диурез 4,2—5,0 мл (за 15 мин.).

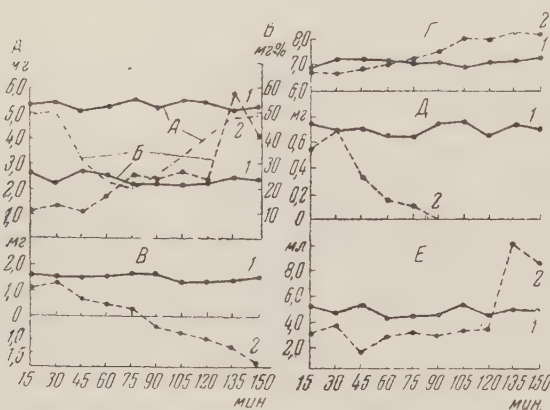


Рис. 1. Влияние инсулина (3 м. е.) на содержание глюкозы крови (Б), выделение аммиака с мочой (А), титруемую кислотность мочи (В), рН мочи (Г), выделение фосфатов мочи (Д) и диурез (Е). 1 — контроль, 2 — при действии инсулина

В опытах с введением инсулина (3 м. е.) исходная величина аммиака в моче за 15 мин. составляла 1,2—1,3 мг, через 30 мин. после введения инсулина отмечается ее повышение до 2,4—2,6 мг, а через 1½ часа — до 4,0—5,7 мг. Титруемая кислотность мочи после введения инсулина, наоборот, постепенно уменьшается и во многих опытах моча становится щелочной. Как видно из данных рис. 1, титруемая кислотность, которая до введения инсулина составляла 1,0—1,3 мг, после его введения уменьшается до нуля, затем моча приобретает щелочную реакцию и титруемая щелочность

составляет 1,7 мг. Следует отметить, что нарастание количества аммиака в моче идет параллельно с повышением титруемой щелочности.

Как видно из рис. 1, рН исходной пробы мочи составляет 6,7, после введения инсулина, постепенно повышаясь, она доходит до 8,35. Характерно, что с понижением титруемой кислотности убывает также количество фосфатов в моче. В конце опыта фосфаты в моче не обнаруживаются. Однако не всегда реакция мочи обуславливалась количеством фосфатов. Наблюдались случаи, когда при наличии в моче достаточного количества фосфатов она имела щелочную реакцию, что свидетельствует о понижении окисляющей способности почек. Как известно, в плазме крови превалируют основные фосфаты и их отношение к кислым составляет 4 : 1, в конечной же моче, наоборот, превалируют кислые фосфаты\*.

Диурез после введения инсулина временно понижается и затем, приблизительно через 1½ часа, значительно превышает исходный уровень. Следует отметить, что параллельно с увеличением диуреза отмечается и заметный подъем количества выделенного аммиака.

Результаты по изменению уровня глюкозы крови и выделения аммиака под действием инсулина позволяют заключить, что усиленное выделение аммиака (рис. 1) отмечается при гипогликемическом состоянии. Однако повышение уровня глюкозы крови до исходной величины приводит к дальнейшему заметному усилению выделения аммиака.

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что после введения инсулина количество аммиака в моче заметно повышается. Имея в виду важную роль глютаминазы в образовании аммиака в почках, мы поставили

\* При прохождении первичной мочи по канальцам почек основные фосфаты превращаются в кислые, при этом происходит замена натрия основных фосфатов ионом водорода продуцируемого клетками канальцев.

пыты на гомогенатах почек у крыс. Инсулин добавляли в определенных количествах на гомогенат. В другой части опытов крысам вводили инсулин однократно (0,65 м. е. на 1 кг живого веса), затем через 60—90 мин. крысы мерщвлнялись декапитацией и определялась активность глутаминазы гомогенатах почек.

Проведенные исследования показали, что инсулин, добавленный на гомогенат почек, не оказывает особого влияния на активность глутаминазы. Поэтому соответствующие данные здесь не приводятся. Совершенно другие результаты получились, когда инсулин вводился intactному животному. Как показывают данные, приведенные на рис. 2, в контрольных опытах активность глутаминазы почек (опыты А и Б) колеблется в пределах от 730 до 900  $\gamma$ , в среднем составляя 800  $\gamma$  аммиака на 1 г ткани. Через 60—90 мин. после введения инсулина активность глутаминазы значительно возрастает и колеблется в пределах от 1240 до 1700  $\gamma$ , составляя в среднем 1470  $\gamma$  аммиака на 1 г ткани. Таким образом, в intactном организме предварительное введение инсулина приводит к значительному активированию глутаминазы, чем следует объяснить усиленное выделение аммиака.

Полученные результаты свидетельствуют о косвенном влиянии инсулина на активирование глутаминазы. Отмечается, что колебание уровня глюкозы крови оказывает определенное воздействие на активность глутаминазы. Для выяснения этой связи необходимы дальнейшие исследования. Следует также отметить, что глутаминаза в почках активируется фосфатами. Под действием инсулина реабсорбция фосфатов из первичной мочи усиливается, что может также иметь значение в процессе активирования глутаминазы. С другой стороны, приобретает значение усиленное образование глутамина в отдельных тканях. Предварительные исследования показали, что под действием инсулина содержание глутамина в крови повышается, что также может явиться одной из причин усиленного выделения аммиака почками.

Имея в виду значение угольной ангидразы почек в окисляющей функции почек и связь этого процесса с выделением аммиака, мы после введения инсулина определяли также активность угольной ангидразы в гомогенатах почек. Полученные результаты показали, что активность угольной ангидразы не претерпевает особых изменений, хотя у собак под действием инсулина значительно понижалась титруемая кислотность.

Что касается механизма переноса аммиака из клеток в канальцевую мочу, то одни авторы (<sup>11-18</sup>) придерживаются мнения, что этот процесс носит пассивный характер (диффузия) и зависит от рН канальцевой мочи, т.е. при наличии кислой мочи диффузия аммиака из клеток канальцев в первичную мочу ускоряется и, наоборот, уменьшается при выделении щелочной мочи. Другие же авторы предполагают, что этот процесс носит характер активной секреции (<sup>9, 19</sup>). Для свободной диффузии аммиак в клетках канальцев должен быть в свободном состоянии, но так как при физиологическом рН аммиак в клетках почти полностью находится в виде аммония ( $\text{NH}_4^+$ ), способность которого к диффузии очень низка, то надо предполагать, что существует механизм его активной секреции в канальцевую мочу. Установлено (<sup>2, 10</sup>) усиленное выделение аммиака в щелочную мочу при применении ингибиторов угольной ангидразы и растворов щелочных солей (диамокс, альфонамиды, натрий бикарбонат и др.). Полученные нами данные также

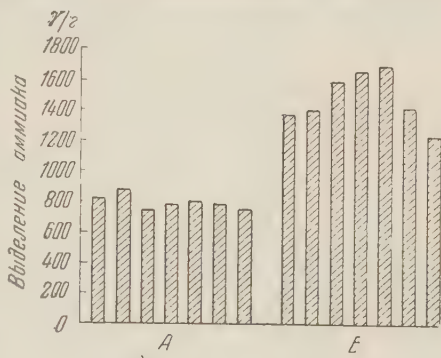


Рис. 2. Активность глутаминазы почечной ткани (выделение аммиака в  $\gamma$  на 1 г почечной ткани). А — контроль, Б — при введении инсулина (0,65 м. е. на 1 кг живого веса)



свидетельствуют об усиленном выделении аммиака в щелочную мочу, что говорит в пользу его активной секреции.

Как мы отметили, под действием инсулина титруемая кислотность мочи заметно понижается. Подсбное явление можно было объяснить ингибированием активности угольной ангидразы в почках, которая считается главным скисляющим фактором мочи. Однако в наших исследованиях *in vitro* не удалось установить угнетение активности карбоангидразы. Объяснить это противоречие на основании полученных фактов пока не представляется возможным.

На наш взгляд в ощелачивании мочи в результате действия инсулина большое значение приобретает повышенная реабсорбция фосфатов до полного отсутствия их в конечной моче и усиленное выделение аммиака с мочой.

Сектор биохимии  
Академии наук АрмССР

Поступило  
5 VII 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. D. Van Slyke, R. A. Philipps et al., *J. Biol. Chem.*, **150**, 480 (1944).  
<sup>2</sup> R. Richtanrich, L. Goldstein, E. H. Dearborn, *Am. J. Physiol.*, **192**, 392 (1958). <sup>3</sup> H. D. White, D. Rolfe, *Am. J. Physiol.*, **169**, 174 (1955).  
<sup>4</sup> Г. Х. Бунятян, А. С. Оганесян, Тез. докл. 2-го Закавказск. съезда физиол. биохим. и фармакол., Тбилиси, 1956. <sup>5</sup> А. С. Оганесян, Изв. АН АрмССР, сер. биол. и сельскохозяйств. наук, **10**, 57 (1957). <sup>6</sup> M. E. Krahli, *J. Biol. Chem.*, **200**, 1 (1953). <sup>7</sup> J. F. Prudden, M. K. Joung, J. A. Strimen, *J. Lab. and Clin. Med.*, **47**, 370 (1956). <sup>8</sup> W. O. Lotspeich, *J. Biol. Chem.*, **179**, 175 (1949). <sup>9</sup> F. Rector, D. W. Seldin, A. D. Roberts, J. H. Copenhaver, *Am. J. Physiol.*, **179**, 353 (1954). <sup>10</sup> E. Leonard, J. Orloff, *Am. J. Physiol.*, **182**, 131 (1955).  
<sup>11</sup> J. L. Gambl, K. D. Blakian, B. Hamilton, *J. Clin. Invest.*, **1**, 3 (1925). <sup>12</sup> A. Folling, *Acta Med. Scand.*, **71**, 221 (1929). <sup>13</sup> A. P. Briggs, *J. Lab. and Clin. Med.*, **28**, 174 (1945). <sup>14</sup> A. V. Wolf, *Am. J. Physiol.*, **148**, 54 (1941).  
<sup>15</sup> C. Ryberg, *Acta Physiol. Scand.*, **14**, 114 (1948). <sup>16</sup> O. W. Sartorius, J. Reommelt, R. F. Pitts, *J. Clin. Invest.*, **28**, 423 (1949). <sup>17</sup> E. B. Ferguson, *J. Physiol.*, **112**, 420 (1951). <sup>18</sup> J. Orloff, R. W. Berliner, *J. Clin. Invest.*, **35**, 223 (1956). <sup>19</sup> D. W. Seldin, F. C. Rector, H. C. Teng, *Am. J. Physiol.*, **189**, 551 (1957).

А. Д. ЕГОРОВ

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЧОЗЕНИИ КРУПНОЧЕШУЙНОЙ

(Представлено академиком А. И. Опариным 3 VI 1958)

Чозения крупночешуйная *Chosenia macrolepis* (Turcz) Kom. в Якутии встречается по бассейнам рек Алдана, Яны, Индигирки и Колымы. Чозениевые рощи обычно образуются на песчаных и песчано-галечных, реже валунных аллювиях по долинам многочисленных горных рек и речек Верхоянья<sup>(6)</sup>. Известно, что листья чозении являются одним из любимых кормов северного оленя во все сезоны года. Поедаются они и лошадьми.

Мы считали интересным произвести более подробное исследование химического состава листьев этого растения.

Образцы листьев чозении для анализа доставлялись кормовым отрядом Якутского филиала АН СССР, рабставшим в 1954—1956 гг. под руководством В. Б. Куваева на территории колхоза «Победа» Томпонского района ЯАССР.

В литературе имеются данные анализов листьев чозении из Булунского района<sup>(4)</sup> и Южной Якутии<sup>(5)</sup>, касающиеся главным образом валового содержания азотистых веществ, растворимых углеводов и золы. Зольный состав в этих работах в деталях не приводится.

Наши исследования показали, что листья чозении отличаются очень высокими питательными свойствами по протеину, белку, жиру, клетчатке, безазотистым экстрактивным веществам, кальцию и др.

В молодых листьях чозении в период цветения (26 VI 1956 г.) было найдено сырого протеина 32,14 и белка 27,32% на абс. сухой вес. М. И. Яровой в молодых листьях (20 VI) нашел сырого протеина 30,4%, В. А. Шелудякова (5 VII) 27,81%. Такое высокое содержание протеина и белка редко встречается в растительности Якутии. По богатству белком с чозенией могут конкурировать только такие высокобелковые растения, как астрагал холодный, астрагал австрсибирский, копеечник арктический, иван-чай широколистный, некоторые ивы и другие, встречающиеся преимущественно на Севере и в северо-восточных горах Азии.

В листьях чозении также очень много сырого жира, который за период вегетации колеблется в пределах от 5 до 7%.

По содержанию безазотистых экстрактивных веществ чозения особенно не выделяется среди других исследованных нами растений. Однако в ней достаточно много растворимых и легко усвояемых форм сахаров. Так, по данным М. И. Яровой (цит. по<sup>(3)</sup>) в листьях чозении, собранных 6 VII, сохранилось моносахаров 4,6%, всего сахаров 12,7%, крахмала 0,6% и гемицеллюлозы 9,0%.

Весьма важной особенностью химического состава листьев чозении является очень низкое содержание в них сырой клетчатки (ср. табл. 1). По нашим данным содержание клетчатки в листьях за время вегетации дерева колеблется в пределах от 7 до 14%. По сравнению с данными для обычных грубых кормов (трава, сено) это меньше в 2—3 и более раз. По содержанию клетчатки чозения значительно нежнее большинства исследованных нами ивовых пород этого района. Все это говорит о высокой усвояемости и переваримости листьев чозении и корма из них.

Химический состав листьев чозении крупночешуйной

Местопроизрастание дерева	Дата взятия пробы	Фаза вегетации дерева	Сухое вещество в %	в процентах от абс. сух. вещества										Клст-чатка	БЭВ
				Зола	Si	Ca	Mg	S	P	Протеин	Белок	Жир			
Нижнее течение р. Унак (басс. р. Алдана), ивовые заросли на террасе реки	26 VI 1956	Цветение	93,56	8,58	0,04	0,96	0,18	0,19	0,61	32,14	27,32	5,87	7,24	39,73	
Нижнее течение р. Хулакаг (басс. р. Яны), молодая чозенивая роца на слабо зайленном галечнике	19 VII 1955	Плодоношение	94,12	13,28	0,05	3,61	0,46	0,18	0,34	21,57	19,80	5,66	15,93	37,68	
Среднее течение р. Дьухун (басс. р. Индигирки), приречные галечники	2 VIII 1956	Вегетация (дерево в этом году не цвело)	94,02	16,91	0,10	5,60	0,31	0,23	0,37	19,72	18,80	4,27	7,38	45,74	
Нижнее течение р. Санар (басс. р. Алдана), чозенивые роши на прирусловых галечниках	16 VIII 1954	Вегетация и плодоношение	95,67	15,40	0,25	6,46	0,32	0,22	0,26	18,29	16,46	4,25	12,00	45,73	
Среднее течение р. Норганда (басс. р. Индигирки), чозенивые роши на галечниках	12 VIII 1956	Начало пожелтения листьев	93,96	13,18	0,17	4,05	0,23	0,31	0,24	16,01	15,82	6,30	6,82	51,65	
Нижнее течение р. Унак (басс. р. Алдана), ивовые заросли на речной террасе	30 VIII 1956	Пожелтение и опадение листьев	91,48	20,34	0,10	7,33	0,26	0,22	0,18	10,05	8,87	6,61	7,40	47,08	
Верхнее течение р. Тэувтэндэ (басс. р. Алдана), прирусловые ивовые заросли	21 IX 1954	Опавшие листья	90,51	20,59	0,13	7,32	0,19	0,24	0,12	7,55	7,07	3,57	13,47	45,33	
Верхнее течение р. Норганда (басс. р. Индигирки), злаковая чозенивая роца	VI 1956	Прошлогодние сухие остатки	89,65	17,60	0,13	6,82	0,45	0,20	0,24	10,32	9,39	5,61	11,49	44,63	



Одной из выдающихся особенностей листьев чозении является исключительно высокая концентрация кальция в них. Так, из 8 анализов листьев чозении, доставленных кормовым отрядом из приустьевых ее местообитаний по долинам горных рек восточного Верхоянья, в пяти случаях обнаружено кальция от 5,46 до 7,33%; в двух 3,61 и 4,05% и только в одном случае, в фазе цветения 0,96%.

Обращает на себя внимание и тот факт, что пожелтевшие, опавшие или даже совершенно отмершие листья чозении содержат заметно больше кальция, чем еще зеленые вегетирующие листья. Так, например, в период опадения (30 VIII) в пожелтевших листьях было найдено кальция 7,33 и в опавших (21 IX) 7,32%, а в прошлогодних сухих остатках, собранных В. И. Ивановой 6 VI 1956 г. в верхнем течении р. Нориганда (бассейн Индигирки), содержание кальция равнялось 6,82%. Из этих данных следует, что аккумулятивный в листьях чозении кальций сохраняется почти полностью в течение всей зимы. Можно считать, что преобладание абсолютного содержания кальция в стареющих или опавших листьях по сравнению с молодыми объясняется относительно более быстрым распадом сухого органического вещества (белков, углеводов и др.) по мере вегетации дерева.

Естественно, что в листьях чозении также очень велико содержание золы. По нашим данным содержание сырой золы колеблется в пределах от 13,18 до 20,59%. Высокая зольность листьев чозении несомненно обусловлена накоплением кальция, так как доля участия в золе других минеральных компонентов небольшая.

Таким образом, листья чозении, наряду с их высокими питательными свойствами, могут служить богатейшим источником кальция, который особенно необходим для северного оленя в зимнее время. Среди дикорастущей флоры Якутии мы не встретили ни одного растения, способного накапливать столь высокое содержание кальция, как листья чозении, растущей в горах восточного Верхоянья. По богатству кальцием из известных нам кормовых растений к чозении приближаются лишь иван-чай широколистный (*Chamaenerium latifolium*), сопутствующий часто чозениевым насаждениям.

Из приведенных данных видно, что чозению крупночешуйную можно отнести к растениям-концентрадам или к так называемым кальциефилам, т. е. к группе растений, способных накапливать большие количества кальция. Но вместе с тем известны факты, из которых следует, что чозения не всегда и не при всех экологических условиях проявляет эту способность. Так например, по данным М. И. Яровой в Южной Якутии в молодых листьях чозении, собранных 20 VI, при зольности 9,6% содержалось кальция только 1,17% и фосфора 0,38%, а в более старых листьях (16 VIII) при зольности 11,1% соответственно 1,48 и 0,14%. М. Ф. Габышев и А. В. Казапский в образцах листьев чозении, собранных 20 VIII с Верхоянской равнины (близ г. Верхоянска), нашли кальция 1,60 и фосфора 0,574%; зольность при этом равнялась 13,81%.

По В. А. Шелудяковой в образцах листьев чозении, произрастающей в долине р. Деллянь, в предгорьях Хара-Улахских гор (северный склон Верхоянского хребта), и проанализированных от 5 VII до 5 IX, зольность колебалась в пределах от 7,67 до 13,46% (4). По В. А. Тихомирову зольность листьев чозении в Камчатской области на 16 VIII была только 11,1%.

Таким образом, мы видим, что в условиях высокогорных речных долин Верхоянья чозения крупночешуйная показывает феноменально высокое накопление кальция, тогда как на равнинных или менее высоких горных местообитаниях (Верхоянская впадина, предгорья Хара-Улаха, Камчатка и др.) она, видимо, этого не обнаруживает. Отсюда можно прийти к выводу, что кальциефильность чозении, как и многих других подобных растений, определяется не столько видовыми особенностями самого растения, сколько влиянием региональных особенностей физикогеографической среды, к которой растение приспособлялось в ходе своего эволюционного развития.

Сейчас трудно ответить на вопрос — откуда чозения берет так много кальция. Известно, что почвы Верхоянского хребта в основном представлены оглеенными или дерново-глеевыми и горно-тундровыми скелетными разностями почв.

Можно полагать, что высокое накопление кальция в листьях чозении связано с питанием ее надмерзлотными грунтовыми водами, несущими с собой, возможно, легкорастворимые соли кальция ( $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ).

Динамика наиболее важных питательных составных частей листьев чозении представляется в следующем виде: содержание сырого протеина и белка максимальное в молодых листьях в период цветения (32,14 и 27,32 %) затем постепенно снижается к концу вегетации растения, но держится еще на достаточно высоком уровне до момента пожелтения листьев (16,01 и 15,82 %), содержание сырого жира мало изменяется вплоть до опадения листьев; содержание сырой клетчатки дает увеличение только в период плодоношения и в опавших листьях; безазотистые экстрактивные вещества возрастают по мере вегетации, что указывает на накопление легкоусвояемых форм углеводов к осени, мало уменьшающихся и в более поздний период; содержание как сырой золы, так и кальция также закономерно увеличивается по мере вегетации растения, достигая максимальной величины после плодоношения (вторая половина августа), а также в отмерших листьях (пожелтевших и опавших); фосфора больше в начальные периоды вегетации (цветение), в дальнейшем его содержание снижается. Изменения содержания основных минеральных элементов по мере вегетации растения не так велики.

В литературе нет указаний о переваримости листьев чозении оленями и лошадьми. Но, судя по данным о переваримости листьев некоторых северных ив оленями <sup>(1)</sup>, можно считать, что листья чозении обладают исключительно высокими питательными качествами, превосходящими в этом отношении многие другие виды грубых кормов.

Практически в северо-восточных районах Якутии молодые листья чозении могут быть использованы как ценный источник белкового питания для северного оленя, а более старые или опавшие листья — как источник известкового питания. В этих районах необходимо практиковать заготовку листьев чозении в виде веника или сена для скармливания их оленям в зимнее время, т. е. когда олени в период выпаса на одних ягельниках испытывают сильный известковый голод. Вместе с тем нужно избегать хищнического уничтожения этого редчайшего и ценнейшего на северо-востоке Азии кормового растения для оленя. Чозения крупночешуйная благодаря своей красоте может служить и хорошим украшением парков и цветников, прежде всего на севере. Опыт выращивания в условиях средней полосы чозении, завезенной в Москву еще до войны и отлично чувствующей себя до настоящего времени в этой необычной для нее обстановке, позволяет считать ее породой, пригодной не только для разведения в области ее современного ареала, но и для натурализации за его пределами.

Сообщаемые здесь данные свидетельствуют о том, что дальнейшие более глубокие и расширенные биохимические исследования разнообразных группировок растительности арктических и субарктических зон, проводимые в тесной связи с изучением видового состава растений и их морфологической изменчивости, представляют особый интерес с точки зрения познания приспособляемости организмов при суровых условиях их существования.

Институт биологии Якутского филиала  
Академии наук СССР

Поступило  
14 III 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. Я. Аксенова, Сов. оленеводство, в. 10 (1937). <sup>2</sup> И. В. Ларин, Сборн. Кормовые растения сенокосов и пастбищ СССР, Л., 1937 (ред.). <sup>3</sup> И. В. Ларин, Сборн. Кормовые растения сенокосов и пастбищ СССР, 2, М.—Л., 1951 (ред.). <sup>4</sup> В. А. Шелудякова, Растительности Верхоянского района Якутской АССР, Якутск, 1948. <sup>5</sup> М. И. Яровой, Сов. бот., № 1 (1939). <sup>6</sup> В. В. Куваев, Сбор. Растительность Крайнего Севера СССР и ее освоение, в. 2, Изд. АН СССР, 1956.



Л. В. МЕТЛИЦКИЙ и В. М. ЦЕХОМСКАЯ

## БИОХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ФИЗИОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ ЯБЛОК

(Представлено академиком А. И. Опариным 6 VI 1958)

До настоящего времени широко распространено мнение, впервые высказанное Бурксом, Кули и Фишером <sup>(1)</sup>, что физиологическое заболевание яблок во время хранения, известное под названием загара или горения (scald) и характеризующееся побурением плодов, представляют собой ожог поверхностных тканей, вызываемый летучими веществами, которые выделяют плоды. Действительно, загаром поражаются преимущественно покровные ткани, и его можно свести до минимума при завертке плодов в промасленную бумагу, способную адсорбировать летучие вещества.

С подобной точкой зрения на природу загара трудно, однако, согласовать данные других исследований, а также производственной практики хранения яблок. Так, при обработке яблок смесью летучих веществ, качественно и количественно близкой к выделяемой плодами, не удалось вызвать на них загар <sup>(2)</sup>. Яблоки, убранные в более зрелом состоянии, слабее поражаются загаром, чем недозрелые, хотя летучих веществ зрелые плоды выделяют больше <sup>(2)</sup>. Завертка недозрелых плодов даже в промасленную бумагу не защищает их от загара, тогда как защите зрелых плодов от загара способствует завертка и в обычную, папиросную бумагу, которая не обладает способностью адсорбировать летучие вещества <sup>(3)</sup>.

Анализ химического состава яблок, пораженных загаром, показал <sup>(4-6)</sup>, что в их тканях содержится больше спирта и ацетальдегида, чем в здоровых. Сами по себе эти данные несомненно имеют важное значение, так как свидетельствуют об отклонении дыхательного газообмена в сторону анаэробноза. Однако повышенное содержание спирта и ацетальдегида характерно не только для плодов, пораженных загаром, но и другими болезнями <sup>(7)</sup>. Кроме того, по мере созревания плодов на дереве в их тканях усиливаются процессы анаэробного обмена <sup>(8)</sup>, тогда как устойчивость к загару, как уже упоминалось, также возрастает.

Для того чтобы разобраться во всех этих на первый взгляд противоречивых данных, мы провели серию наблюдений за ходом созревания и последующего хранения яблок двух сортов, поражающихся загаром (Розмарин, Антоновка), и двух сортов, устойчивых к загару (Бойкен, Бабушкино). В здоровых и пораженных яблоках учитывали интенсивность дыхания отдельных тканей, содержание в них спирта и ацетальдегида, воздухопроницаемость кожицы, устойчивость плодов к анаэробнозу <sup>(9)</sup>, изменения в составе дубильных веществ, с которыми связано ферментативное потемнение астильных тканей, а также активность ряда оксидаз и дегидраз.

Исследование здоровых плодов показало, что ткани кожицы, которые в первую очередь поражаются загаром, отличаются от тканей плодовой мякоти более интенсивным дыханием, более высоким содержанием спирта и ацетальдегида; в них сосредоточена подавляющая часть дубильных веществ, содержащихся в яблоках, и гораздо сильнее выражена активность окислительных ферментов. Например, для яблок сорта Розмарин, у которых загар



ром поражается только подкожный слой клеток, при исследовании их вскоп после съема, а следовательно без каких-либо признаков загара, были получены следующие данные:

	Кожица	Мякоть
Интенсивность дыхания (в мл газа на 100 г при 25° за час)		
O <sub>2</sub>	19,89	2,29
CO <sub>2</sub>	23,89	5,85
Содержание ацетальдегида (в мг-%)	0,22	0,07
Содержание дубильных веществ (в % на сыр. вес)	0,692	0,072
Активность полифенолоксидазы (в мг-% окисленной аскорбиновой кислоты на 1 г ткани за 30 мин.)	28,0	12,3
Активность пероксидазы (в тех же единицах)	164,8	0

Ткани, пораженные загаром, отличаются от здоровых более низким уровнем дыхания и более высоким уровнем процессов анаэробного обмена, пониженной дегидразной активностью и более высоким содержанием дубильных веществ, определяемых по Левенталю, при этом остается неизменным. Так, для яблок сорта Розмарин были получены следующие данные:

	Здоровые ткани	Ткани, пораженные загаром
Интенсивность дыхания*		
O <sub>2</sub>	12,28	7,33
CO <sub>2</sub>	13,78	7,10
Содержание ацетальдегида *	0,32	0,73
Содержание спирта (в мг-%)	19,70	32,40
Содержание дубильных веществ *	0,698	0,68
Содержание нерастворимых в воде дубильных веществ (в % от общего их содержания)	38	52
Активность полифенолоксидазы *	28,4	33,6
Активность алкогольдегидразы (в мл O <sub>2</sub> на 1 г ткани за 1 час)	69,2	22,2

\* Единицы измерения см. выше.

Приведенные данные об ослаблении активности алкогольдегидразы хорошо согласуются с установленной в исследованиях Рубина и Сальковского<sup>(10, 11)</sup> даже полной инактивации дегидраз под действием ацетальдегида. По мере хранения яблок ослаблялась не только активность алкогольдегидразы, но и дегидразы яблочной кислоты, а также дегидразы янтарной кислоты.

Гистохимическим путем было обнаружено, что на первых этапах поражения плодов клетки подкожного слоя остаются живыми, но они вытянуты и уплотнены. Кожица пораженных плодов становится менее воздухопроницаемой, что видно из следующих данных, характеризующих скорость падения ртути в порометре (в см/мин): в здоровых плодах 1,6, слабо пораженных загаром 0,7, сильно пораженных 0,003.

Исследование состава дубильных веществ яблок методом распределительной хроматографии на бумаге показало, что в самых поверхностных тканях кожицы, которые загаром не поражаются, содержатся простейшие катехины и в частности *l*-эпикатехин.

В подкожном слое клеток, а также в плодовой мякоти наряду с катехинами содержится хлорогеновая кислота. По мере развития загара мы наблюдали на хроматограммах в первую очередь исчезновение пятен *l*-эпикатехина, а затем пятен хлорогеновой кислоты.

В полном соответствии с обнаруженными различиями между здоровыми и пораженными тканями оказались полученные нами данные о сортовых различиях яблок по степени их устойчивости к загару. Это видно из следующих данных, относящихся к тканям кожицы свежесобранных плодов.

	Розмарин	Бойкен
Содержание хлорогеновой кислоты (в мг-%)	14,0	5,9
Активность полифенолоксидазы *	28,7	15,9
Активность алкогольдегидразы *	48,0	88,4

\* Единицы измерения см. выше.

Еще сильнее сортовые различия проявляются во время хранения плодов. В яблоках обоих сортов по мере их хранения увеличивается содержание спирта и ацетальдегида, ослабляется устойчивость плодов к анаэробнозису, подавляется активность дегидраз. Однако в яблоках сорта Розмарин еще до появления загара все эти процессы происходят гораздо сильнее, чем в устойчивых к загару яблоках сорта Бойкен. Одновременно в яблоках сорта Розмарин, в отличие от яблок сорта Бойкен, происходит непрерывное увеличение доли нерастворимых в воде дубильных веществ. Так, в свежесобраных плодах сорта Розмарин на их долю приходилось 21% от общего содержания дубильных веществ, а через 5 мес. хранения в здоровых плодах 38% и в пораженных загаром 52%. В яблоках же сорта Бойкен соответственно 22 и 28%. Такого же рода различия установлены между яблоками сортов Антоновка и Бабушкино.

Яблоки сорта Антоновка, у которых загаром поражается не только подкожный слой клеток, но и плодовая мякоть, отличаются от яблок сорта Розмарин более высоким содержанием дубильных веществ именно в плодовой мякоти, при этом особенно за счет фракций, нерастворимых в воде. По мере поражения загаром плодовой мякоти яблок сорта Антоновка содержание хлорогеновой кислоты в ней уменьшилось с 18,6 до 8,2 мг-%.

Принципиальные различия обнаружены между процессами созревания плодов на материнском растении и процессами послеуборочного дозревания. В первом случае наряду с усилением анаэробных процессов одновременно возрастает устойчивость плодов к анаэробнозису, а также дегидразная активность. Во втором случае вместе с усилением анаэробных процессов падает устойчивость плодов к анаэробнозису и подавляется активность дегидраз. Об этом свидетельствуют следующие данные:

	Устойчивость к анаэробнозису (в усл. ед.)	Активность алкоголь- дегидразы*
При сьеме 3 X	63	31,0
При сьеме 13 X	135	51,2
После 4,5 мес. хранения	97	19,5

\* Единицы измерения см. выше.

Полученные данные хорошо согласуются с отмеченными фактами поражаемости яблок загаром только во время хранения и возрастания устойчивости яблок к загару в процессе созревания на материнском растении. В наших опытах яблоки сорта Розмарин, убранные 3 X, оказались через 7 мес. в той или иной степени пораженными загаром на 65%, тогда как при хранении яблок, убранных на 10 дней позже, пораженных загаром оказалось только 15%. Соответствующие данные были получены для яблок сорта Антоновка.

Все изложенное приводит к выводу, что физиологические заболевания яблок во время хранения обусловлены нарушениями в согласованном прохождении процессов дыхательного газообмена, а также процессов окисления и восстановления дубильных веществ. Эти нарушения заключаются в том, что дыхательный газообмен смещается в сторону анаэробноза и под действием образующегося ацетальдегида ослабляется активность дегидраз, катализирующих процесс восстановления продуктов окисления дубильных веществ. В результате накопления последних ткани приобретают бурую окраску, клетки подкожного слоя уплотняются, что, в свою очередь, приводит к снижению воздухопроницаемости кожицы, а следовательно к даль-





Б. А. РУБИН и А. В. МИХЕЕВА

## ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕЙ РАДИАЦИИ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МИТОХОНДРИЙ

(Представлено академиком А. И. Опариным 9 VI 1958)

Ранее проведенные нами исследования показали, что облучение клубней картофеля  $\gamma$ -лучами радиоактивного  $\text{Co}^{60}$  оказывает сильное воздействие на окислительные ферменты, сосредоточенные в митохондриях глазков. При этом различные оксидазы изменяют свою активность не только в различной степени, но и в противоположных направлениях: активность цитохромоксидазы увеличивается, тогда как полифенолоксидазы и пероксидазы — уменьшается. Активность тех же ферментов в общей вытяжке из глазков мякоти, а также в митохондриях, выделенных из клеток мякоти, под влиянием той же дозы  $\gamma$ -лучей оставалась без изменения (<sup>1</sup>).

На основании этих данных можно предположить, что высокая чувствительность окислительных ферментов, сосредоточенных в митохондриях глазков, обусловлена возникающими под влиянием радиации нарушениями структурно-химической целостности этих органоидов. В этой связи было проведено изучение химического состава митохондрий, выделенных из тканей облученных и необлученных клубней. Известно, что митохондрии состоят главным образом из липопротеидов и нуклеопротеидов. Белки, липиды, нуклеиновые кислоты составляют 92% сухого вещества митохондрий, из них на долю липидов приходится 25—30%, причем представлены они в основном фосфатидами (<sup>2</sup>). Липопротеидные и нуклеопротеидные структуры играют важную роль в ферментативных и сорбционных процессах.

Работа проводилась на картофеле сорта Лорх, который облучался  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  — дозой 10 000 г (500 г/мин). 10 000 г — доза, полностью прекращающая прорастание клубней и поэтому представляющая интерес для практического применения. Контрольный и облученный картофель хранился при температуре 1—3 С. Митохондрии выделялись методом дифференциального центрифугирования на центрифуге с охлаждением марки SE при 15 000 g. Чистота препарата контролировалась с помощью фазово-контрастного микроскопа. Крахмал в получаемых препаратах митохондрий полностью отсутствовал, так как он осаждался при предварительном центрифугировании гомогената при 4000 g.

Мы исследовали различные фосфорные фракции, выделенные по Шнейдеру (<sup>3</sup>), в том числе фосфолипиды и нуклеиновые кислоты. Фосфор определялся по Беренблему и Чейну (<sup>4</sup>) в модификации Вейль-Мальгербе и Бина (<sup>5</sup>). Определения проводились тотчас же после облучения (в ноябре), затем после длительного хранения клубней (в апреле).

В табл. 1 представлены данные по измерению содержания нуклеиновых кислот во фракциях глазков контрольных и облученных клубней.

Сразу после облучения содержание нуклеиновых кислот в митохондриях снижается по сравнению с контролем. Определения, проведенные в апреле,

Таблица 1

Содержание нуклеиновых кислот и фосфолипидов в глазках контрольных и облученных клубней картофеля (в  $\gamma$  Р)

	Ноябрь		Апрель	
	контроль	10 000 г	контроль	10 000 г

## Нуклеиновые кислоты

Вытяжка на 1 г исходного сыр. веса	50,0	33,9	49,6	46,4
Митохондрии				
на 100 мг сыр. веса	32,4	24,1	39,2	41,4
на 1 мг общ. азота	—	—	43,1	35,7
на 1 г сыр. веса глазков	4,4	2,3	6,7	3,8

## Фосфолипиды

Вытяжка на 1 г исходного сыр. веса	7,8	12,8	5,4	8,8
Митохондрии				
на 100 мг сыр. веса	8,3	20,4	4,4	9,3
на 1 мг общ. азота	—	—	4,7	8,6
на 1 г сыр. веса глазков	1,1	1,9	0,7	0,9

показывают, что через 5 мес. после облучения эта разница в значительной мере сглаживается. Такого рода соотношения наблюдаются в том случае, если содержание нуклеиновых кислот в митохондриях рассчитывать на единицу веса либо на единицу азота митохондрий. Однако при проведении работы мы обратили внимание на то, что общее количество (вес) митохондрий, которое может быть выделено из одной и той же навески глазков облученных и необлученных клубней, весьма различно. Как правило,

Таблица 2

Содержание нуклеиновых кислот и фосфолипидов в мякоти контрольных и облученных клубней картофеля (в  $\gamma$  Р)

	Нуклеиновые кислоты		Фосфолипиды	
	конт-роль	10 000 г	конт-роль	10 000 г
Вытяжка на 1 г исходного сыр. веса	24,8	22,8	3,8	4,3
Митохондрии				
на 100 мг сырого веса	40,1	35,1	8,3	6,7
на 1 г исходн. сырого веса мякоти	2,6	2,6	0,5	0,5

глазков облученных клубней выделяется в 1,5—2 раза меньше митохондрий, чем при тех же условиях из контрольных. Например, в апреле 25 г глазков облученных клубней было выделено в среднем 220 мг митохондрий, тогда как из контрольных при тех же условиях 390 мг. Поэтому при расчете содержания нуклеиновых кислот в митохондриях на 1 г исходного сырого веса глазков разница между контрольными и облученными клубнями и в апреле остается весьма значительной. Необходимо отметить, что изменения в содержании нуклеиновых кислот происходят в с

вном за счет рибонуклеиновой кислоты. Это относится не только к митохондриям, где дезоксирибонуклеиновая кислота отсутствует, но в равной мере и к общей вытяжке: как показали исследования, проведенные в нашей лаборатории, содержание ДНК в глазках клубней картофеля под влиянием ионизирующей радиации не меняется <sup>(6)</sup>.

Как видно из табл. 1, после облучения содержание фосфолипидов возрастает, особенно в митохондриях (до 245 %). Очевидно, при воздействии ионизирующей радиации ослабляется связь между фосфолипидами и белками, в результате чего количество извлекаемых фосфолипидов увеличивается. Различие по содержанию фосфолипидов между контрольными и облученными клубнями не исчезает и при длительном хранении картофеля.

В наших опытах было исследовано также влияние облучения на химический состав митохондрий, выделяемых из мякоти клубней картофеля. Предельные эксперименты проводились в ноябре, т. е. сразу после облучения клубней (табл. 2).

Полученные данные показывают, что содержание фосфолипидов и нуклеиновых кислот в мякоти под влиянием облучения заметно не меняется. Не сказывается также облучение на количестве митохондрий, которое может быть выделено из мякоти клубней картофеля. Таким образом, изменения, которые мы наблюдали в белково-липидно-нуклеиновом комплексе митохондрий глазков, в митохондриях мякоти не имеют места.

Эти данные согласуются с нашими же наблюдениями, согласно которым активность окислительных ферментов в митохондриях мякоти под влиянием облучения не изменяется.

Таким образом, результаты, полученные в настоящей работе, позволяют связать изменения активности окислительных ферментов под влиянием облучения с нарушением структурной целостности и химического состава митохондрий.

Институт биохимии им. А. Н. Баха  
Академии наук СССР

Поступило  
6 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Б. А. Рубин, А. В. Михеева, Сборн. Биохимия плодов и овощей, в. 5 (1958). <sup>2</sup> О. Линдберг, Л. Эрнстер, Сборн. Проблемы цитофизиологии, 1957, стр. 111. <sup>3</sup> W. Schneider, J. Biol. Chem., 161, 293 (1945). <sup>4</sup> I. Bergenblum, Chain, Biochem. J., 32, 295 (1938). <sup>5</sup> H. Weil-Malherbe, R. Green, Biochem. J., 49, 286 (1951). <sup>6</sup> Б. А. Рубин, Л. В. Метлицкий и др., Сборн. Биохимия плодов и овощей, в. 5 (1958).



Академик АН АрмССР М. А. ТЕР-КАРАПЕТЯН

## ОСОБЕННОСТИ АМИНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА ДРОЖЖЕВЫХ ОРГАНИЗМОВ ПРИ АЭРОБНОЙ АССИМИЛЯЦИИ ГЛЮКОЗЫ И КСИЛОЗЫ

Изменение тонкой структуры живых клеток в зависимости от источника питания является одной из важнейших задач современной биохимии.

Выяснение этого вопроса представляет особое значение для дрожжевых организмов. В последние годы показано, что некоторые роды дрожжей (*Torulopsis*, *Candida* и др.) хорошо усваивают в аэробных условиях гексозы или пентозы в качестве единственного источника углерода.

Ранее нами было установлено, что механизмы размножения дрожжевых организмов при аэробной ассимиляции глюкозы и ксилозы отличаются рядом показателей — скоростью ассимиляции субстратов, количеством синтезируемой биомассы, выделенной углекислоты и поглощаемого кислорода на единицу усвоенного субстрата, суммарным уравнением расщепления субстратов и др. (1, 2).

Настоящая работа преследует цель — установить, какие именно изменения происходят в аминокислотном составе дрожжевых клеток в процессе аэробной ассимиляции глюкозы или ксилозы в качестве единственного источника углерода. Вопрос этот представляет определенный интерес, поскольку до настоящего времени имеются весьма недостаточные представления о влиянии источников углеродистого питания, и в частности углерода, на синтез аминокислот и белков у различных организмов.

**Методика исследования.** В качестве объекта исследования был избран штамм КЗ-10 *Candida pelliculosa*. Перед каждым опытом он был пассирован на синтетической агаровой среде с 1% ксилозой, а затем на синтетической опытной жидкой среде с глюкозой или ксилозой. Последнюю культуру засеивали в возрасте 18—24 час. на соответствующие опытные среды в количестве  $8 \pm 2$  мг сухой массы на 100 мл среды.

Синтетическая среда содержала в расчете на 1 л: глюкозы или ксилозы (х. ч.) 10,0 г,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  3,15 г,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,83 г,  $\text{Mg}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  1,00 г,  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,10 г,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  265 γ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  500 γ, а также горячеводный экстракт из 1 г солодовых ростков. В данной среде наличие минимальных количеств биокатализаторов (в частности витаминов группы В) и аспарагина приводит к синтезу дрожжевых клеток, содержащих не более  $6 \pm 0,2\%$  общего азота от абсолютно сухого вещества, а источник углеродистого питания не влияет на количества накапливаемого в биомассе азота (3).

Опыты по выращиванию проводились в 30—60 мл среды в ранее описанной нами аппаратуре, обеспечивающей оптимальную аэрацию среды при взбалтывании со скоростью 100 качаний в минуту (2).

Продолжительность опытов 9—12 час. (до истощения углеводов среды). Температура инкубации  $34 \pm 1^\circ\text{C}$ , pH 4—5.

Полученная дрожжевая масса отцентрифуговывалась, трехкратно промывалась холодной водой и во избежание аутолиза высушивалась сразу при  $100^\circ$ . Сухая масса (150—200 мг) разделялась на две фракции. I фракция получалась путем экстракции сухих дрожжей кипящим 80% этиловым спиртом.

ом в течение 1 часа с гидромодулем ( $V$  спирта /  $P$  дрожжей), равным 50. Эту фракцию переходило в среднем 20—25 % сухих веществ и  $21 \pm 2$  % общего азота. II фракция получалась после спиртовой экстракции и последующего гидролиза (20 % соляной кислотой при  $125^\circ$  в течение 24 час.) остатка. Последняя осветлялась посредством продолжительного центрифугирования, а кислота удалялась из нее под вакуумом.

Аминокислоты обеих фракций характеризовались методом распределительной хроматографии на бумаге одномерным нисходящим способом. На бумагу наносилось по 5—12  $\gamma$  экстракта или гидролизата, содержащих равные количества аминокислотного азота. Распределение проводилось четырехкратно, смесью  $n$ -бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 1 : 5).

Пятна проявлялись 0,2 % раствором нингидрина в смеси бутанол — вода (1 : 1). Идентификация аминокислот проводилась как по цвету, так и по расположению пятен.

Аминокислотный состав спирторастворимой фракции дрожжей. Экспериментальные результаты, полученные с дрожжами, выращенными на средах с глюкозой и с ксилозой,

приведены на рис. 1 А и в табл. 1. Полученные данные показывают наличие в спирторастворимой фракции дрожжей *Candida pelliculosa* 12 соединений, проявляемых нингидрином, которые идентифицированы как аминокислоты.

Аминокислотный состав спирторастворимой фракции обнаруживает постоянные количественные изменения в зависимости от источника углеродистого питания. Аргинин, группа валин + метионин, группа аспарагиновая кислота — глицин — серин находятся фактически в равных количествах обоих случаях. В дрожжах с глюкозой количества глютаминовой кислоты, пролина, группы лейцина и фенилаланина повышены; тирозин, хотя и находится в малых количествах, постоянно уменьшен. Наиболее резко изменение спирторастворимой фракции проявляется в повышении содержания ланина и аминокислотной кислоты (вероятно  $\gamma$ ) в дрожжах, выращенных на ксилозе. Наконец, в экстракте последних иногда обнаружены следы цистина (или цистеина).

Аминокислотный состав остатка после спиртовой экстракции дрожжей. Экспериментальные резуль-

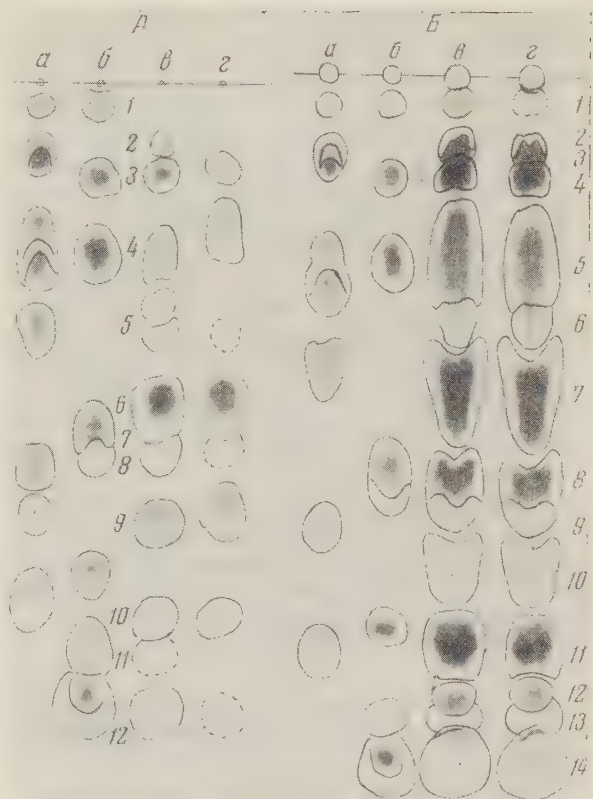


Рис. 1. Хроматограммы фракций *Candida pelliculosa*. А — I фракция, Б — II фракция. а и б — свидетели, в — дрожжи из глюкозы, г — дрожжи из ксилозы. Номера пятен см. в табл. 1 (для А) и в табл. 2 (для Б)

Таблица 1

Исходные количества дрожжей, выращенных в средах с глюкозой (195 мг) и с ксилозой (200 мг)

№ пятна	Цвет пятна	$R_f$	Идентификация	Площадь пятна, мм <sup>2</sup>	
				дрожжи из глюкозы	дрожжи из ксилозы
1	Фиолетовый	0,04	Цистин/цистеин	—	Следы
2	"	0,08	Лизин	130	150
3	"	0,15	Аргинин	160	170
4	"	0,21	Группа аспарагиновая кисл.—глицин — серин	240	260
5	"	0,30	Глутаминовая кисл.	160	130
6	Лиловый с розовым оттенком	0,38	Аланин	410	500
7	Желтый	0,43	Пролин	60	30
8	Фиолетов. с коричневым оттенком	0,48	Тирозин	70	100
9	Лиловый с розовым оттенком	0,51	Аминомасляная кисл. (γ?)	200	300
10	Лиловый	0,62	Валин	120	140
11	Фиолетовый	0,76	Фенилаланин (?)	100	80
12	Лилов. с синим оттенком	0,78	Группа лейцина	200	150

таты, полученные с гидролизатами дрожжей, выращенных в средах с глюкозой и ксилозой, приведены на рис. 1 Б и в табл. 2. Полученные данные показывают наличие в гидролизатах остатков спиртовой экстракции дрожжей не менее 14 соединений, проявляемых нингидрином, из которых идентифицированы 13 аминокислот.

Таблица 2

Остатки после спиртовой экстракции дрожжей, выращенных на средах с глюкозой (143 мг) и с ксилозой (147 мг)

№ пятна	Цвет пятен	$R_f$	Идентификация	Площадь пятна, мм <sup>2</sup>	
				дрожжи из глюкозы	дрожжи из ксилозы
1	Фиолетовый	0,05	Цистин/цистеин	125	115
2	Фиолетовый *	0,09	Лизин	65	70
3	Темно-фиолетовый	0,11	Гистидин	75	100
4	Фиолетовый с розовым оттенком	0,15	Аргинин	215	220
5	Фиолетовый	0,21	Группа аспарагиновая кисл.— глицин — серин	900	875
6	Темно-фиолетовый с пурпурным оттенком	0,27	Не идентифицир.	300	250
7	Фиолетовый	0,30	Глутаминовая кисл.	700	775
8	Лиловый	0,38	Аланин	375	375
9	Желтый	0,43	Пролин	175	175
10	Фиолетовый	0,48	Тирозин	475	475
11	Лиловый с коричневым оттенком	0,62	Валин + метионин	500	450
12	Темно-фиолетовый	0,71	Не идентифицир.	150	150
13	Фиолетовый *	0,74	Фенилаланин	110	130
14	Лилов. с синим оттенком	0,80	Группа лейцина	675	650

\* Через 3—4 дня становится желтым.

Все аминокислоты данной фракции находятся фактически в равных количествах в гидролизатах дрожжей, выращенных на средах с глюкозой или ксилозой.



Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы.

1. Биомасса дрожжей *Candida pelliculosa*, выращенных на средах как глюкозой, так и с ксилозой, содержат малые количества лизина, гистидина, тирозина, цистина (и цистеина) и пролина. Отсутствие триптофана, а также малые количества цистина могут быть приписаны применяемому методу кислотного гидролиза.

Основная масса аминокислот дрожжей состоит из глютаминовой кислоты, группы аспарагиновой кислоты — серина — глицина, аланина, группы валина — метионина (в основном валина), группы лейцинов. Аргинин и фенилаланин находятся в средних количествах.

2. Аминокислоты дрожжей разделены на две основные фракции.

Аминокислоты спирторастворимой фракции в числе 12, распределяющиеся методом хроматографии на бумаге без дополнительной обработки экстрактов, вероятно, находятся в протоплазме в свободном состоянии.

Аминокислоты остатка после спиртовой экстракции в числе 14, освобождающиеся после продолжительного гидролиза, входят в состав макромолекул клетки.

В составе свободных аминокислот, сумма которых не превышает 20 % количества аминокислот, взятых в целом, входят в основном (не менее 90 %) танин, аминокислотная кислота ( $\gamma^?$ ), аргинин, глютаминовая и аспарагиновая кислоты, лизин и группа лейцина. В этой фракции присутствуют в весьма малых количествах группа валина — метионина, тирозин, пролин и фенилаланин. Цистин иногда встречается в экстрактах из дрожжей, полученных в среде с ксилозой.

Совершенно иную картину представляет аминокислотный состав макромолекул, где преобладают глютаминовая кислота, группа аспарагиновой кислоты — серина — глицина, группа валина — метионина, аланин, лейцин и аргинин. В этой фракции присутствуют в малых количествах лизин, гистидин, тирозин, фенилаланин, пролин, цистин (и цистеин) и всегда отсутствует аминокислотная кислота.

3. Обнаружена определенная закономерность изменения аминокислотного состава дрожжевой клетки в зависимости от источников углеродистого питания среды.

Аминокислотный состав спирторастворимой фракции является наиболее стабильным, поскольку в дрожжах, выращенных в среде с ксилозой, количества аминокислотной кислоты, аланина и в некоторой степени аргинина постоянно повышены. Аминокислотный состав макромолекул имеет более устойчивый характер, поскольку при усвоении дрожжами глюкозы или ксилозы качественные изменения в нем фактически не происходят.

Таким образом, определенно подлежит пересмотру общепринятое мнение (<sup>3-5</sup>), что при наличии достаточного количества азотистой пищи аминокислотный состав дрожжей мало зависит от природы питательной среды.

Институт животноводства и ветеринарии  
Министерства сельского хозяйства АрмССР

Поступило  
2 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. А. Тер-Карапетян, М. Н. Малатян, Докл. АН АрмССР, 23, 1, 9 (1956). <sup>2</sup> М. А. Тер-Карапетян, ДАН, 112, № 5, 915 (1957). С. Neugeb, Ann. Rev. Biochem., 15, 452 (1946). <sup>4</sup> E. C. Barton-Wright, Biochim. Biophys. Acta, 3, 5/6, 679 (1949). <sup>5</sup> M. Ingram, An Introduction to the Biology of Yeasts, London, 1955.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

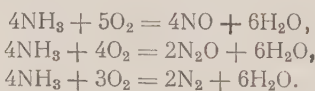
Д. А. ЭПШТЕЙН, Н. М. ТКАЧЕНКО, М. А. МИНИОВИЧ  
и Н. В. ДОБРОВОЛЬСКАЯ

**ДВУХСТУПЕНЧАТЫЙ КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 9 VI 1958)

Катализаторы реакции окисления аммиака в окись азота можно разделить по их химическому составу на платиновые и неплатиновые. К платиновым катализаторам относятся платина и ее сплавы с другими металлами платиновой группы (платиноиды), к неплатиновым — окислы железа, кобальта, хрома и других металлов. В промышленности применяют почти исключительно платиноидные катализаторы, несмотря на то, что они значительно менее доступны и дороже неплатиновых и, кроме того, их безвозвратные потери составляют при окислении аммиака под атмосферным давлением 50—60 мг, а при окислении под повышенным давлением 170—190 мг на 1 т 100%-й азотной кислоты.

Наиболее важными преимуществами платиноидных катализаторов являются их стабильность и возможность получения высокой степени превращения аммиака в окись азота. На этих катализаторах можно получить выход окиси азота в пределах 97—98%, практически не изменяющийся в течение всего срока их службы, который зависит лишь от степени механического разрушения катализатора. Правда, некоторые неплатиновые катализаторы в начальный период их работы позволяют достигнуть того же выхода окиси азота, что и платиновые, однако уже через 2—3 недели выход снижается на 10% и более. При каталитическом окислении аммиака наряду с окисью азота образуются и другие продукты — молекулярный азот, иногда закись азота:



В отсутствие катализатора аммиак сгорает до азота, катализаторы же ускоряют реакции, ведущие к образованию окислов азота. Таким образом, как платиноидные, так и некоторые неплатиновые катализаторы обладают высокой избирательной способностью. Возникает вопрос об условиях, при которых высокая избирательность неплатиновых катализаторов сохранялась бы неизменной в течение срока, удовлетворяющего промышленным требованиям.

Мы изучали окисление аммиака в окись азота при участии ряда неплатиновых катализаторов, основой которых были окись железа и окислы других металлов (<sup>1</sup>). Исследования проводились первоначально в укрупненной лабораторной установке. Контактный аппарат был сконструирован по типу обычно применяемого в промышленности — из двух конусов, обращенных друг к другу основаниями. Между цилиндрической частью, которой заканчивалась верхняя часть аппарата, и основанием нижнего конуса закреплялась корзина с неплатиновым катализатором; высота последнего была 50—60 мм. Аммиачно-воздушная смесь пропусклась ч

рез катализатор сверху вниз. Предварительный разогрев катализаторов осуществлялся водородной горелкой. Установка работала периодически. На ряде неплатиновых катализаторов получался высокий выход окиси азота, который, однако, постепенно понижался и падал ниже 90%. При этом было обнаружено, что по мере падения активности катализатора требовалось все большее время для его предварительного разогревания. В то время как для пуска в ход свежего катализатора достаточно было разогреть водородным пламенем небольшой участок его поверхности, в дальнейшем требовалось длительно разогревать почти всю массу катализатора, а через некоторый промежуток времени пуск установки становился невозможным. Тогда было решено поместить перед неплатиновым катализатором стандартную платиновую сетку с тем, чтобы на неплатиновый катализатор поступала уже частично прореагировавшая смесь. Расстояние между сеткой и неплатиновым катализатором колебалось в пределах 30—50 мм. Этим путем затруднения с разогревом неплатинового катализатора были устранены. Через смотровое стекло можно было наблюдать, что неплатиновый катализатор, более трудно разжигавшийся, быстро начинал «работать» при направлении через него газовой смеси, прошедшей предварительно через одну платиноидную сетку.

Одновременно было установлено, что выход окиси азота после неплатинового катализатора вновь подымался до первоначального, т. е. до 98%, а в дальнейшем оставался на постоянном уровне, не проявляя тенденции к понижению в течение длительного времени: при прочих оптимальных условиях неплатиновый катализатор приобретал стабильность. Окисление аммиака на трех платиноидных сетках шло также с выходом около 98%, на одной же сетке — с выходом около 85%. Таким образом, было обнаружено, что неплатиновый катализатор способен взять на себя завершающую часть процесса окисления аммиака в окись азота, когда концентрация аммиака в смеси небольшая и значительная часть его уже окислилась. Стало ясно, что падение активности и избирательности неплатинового катализатора связано с изменением его лобового слоя, соприкасающегося со свежей аммиачновоздушной смесью. В этом слое реакция на свежем катализаторе протекает очень быстро, выделяется громадное количество тепла и, кроме того, лобовой слой катализатора подвергается действию ядов (примесей, постоянно содержащихся в аммиачно-воздушной смеси), что и приводит к его деактивации. При двухступенчатом же методе окисления аммиака скорость окисления на неплатиновой части катализатора относительно мала вследствие пониженной концентрации аммиака в смеси, количество выделяющегося тепла незначительно и часть ядов обезвреживается на платине. Означенное явление было использовано нами для разработки промышленного двухступенчатого катализатора окисления аммиака, а также для освещения некоторых теоретических вопросов.

Дальнейшие исследования проводились нами как на лабораторных модельных установках (работавших на чистой аммиачно-воздушной смеси), так и на полупромышленном аппарате с диаметром сетки около 300 мм, на опытно-промышленном аппарате с диаметрами 2,04 и 2,8 м и, наконец, на промышленных аппаратах. Полученные результаты подтвердили первоначальные выводы. Было также установлено, что оптимальные условия для окисления аммиака на двухступенчатом катализаторе, состоящем из одной сетки (первая ступень) и слоя неплатинового катализатора (вторая ступень), существенно не отличаются от тех, которые приняты в промышленности для платиноидного трехслойного катализатора в установках, работающих при атмосферном давлении (концентрация аммиака 10,5—11,2%, отношение объемных концентраций кислорода и аммиака около 1,7—1,8; желательное обогащение воздуха кислородом до 23—24%  $O_2$ , температура на катализаторе около 800°). При этих условиях и очистке газов от примесей, требуемой при работе на платиноидных катализаторах, выход окиси азота на



двухступенчатом катализаторе достигает 97—98% и не проявляет тенденции к падению, если платиноидную сетку своевременно (приблизительно через шесть месяцев) регенерировать для удаления загрязнений. Срок жизни неплатинового катализатора пока не установлен, но он превышает 5 лет.

Были проведены опыты с целью выяснения роли платиновой и неплатиновой частей катализатора. Для этого определялись «степень контактирования», содержание аммиака в газе после первой ступени катализатора, общий выход окиси азота после второй ступени и т. п. Затем вычислялись действительные выходы окиси азота и азота после первой ступени и количественно оценивалась роль второй ступени. Опыты проводились при различных нагрузках аммиака на катализатор — варьировались скорости пропускания аммиачно-воздушной смеси и применялись, кроме стандартных платиноидных сеток с числом петель 1024 на 1 см<sup>2</sup> и «активной» поверхностью 1,8 м<sup>2</sup> на 1 м<sup>2</sup> площади, сетки редкого плетения с 576 петлями на 1 см<sup>2</sup> поверхностью 1,35 м<sup>2</sup> на 1 м<sup>2</sup> площади и с 400 петлями.

Таблица 1

Ход реакции на двухступенчатом катализаторе в зависимости от напряженности катализатора

Напряженность катализатора (кг NH <sub>3</sub> на 1 м <sup>2</sup> в сутки — в пересчете на 3 стандарт. сетки)	Выход NO на 1-й ступени (%)	Содерж. NH <sub>3</sub> после 1-й ступени (в % к исходному)	Общий выход NO (в %)	Выход NO на 2-й ступени — по разности (%)
--	-----------------------------	---	----------------------	---

Первая ступень — стандартная сетка

485	92,9	5,7	98,8	5,9
680	88,5	9,7	97,9	9,4
900	85,2	12,7	97,7	12,5
1080	81,8	16,4	97,9	16,1
1270	76,5	19,9	96,6	20,1

Первая ступень — сетка редкого плетения

490	90,2	8,4	98,8	8,6
680	82,4	14,9	97,5	15,1
920	78,2	18,5	96,8	18,6
1175	71,1	25,3	96,6	25,5

В табл. 1 приведены результаты одной из серий опытов, проведенных со стандартной сеткой и с сеткой редкого плетения при различных нагрузках. В первом столбце помещены данные о «напряженности» катализатора (число кг аммиака, окисляемого в течение суток на 1 м<sup>2</sup> «активной» поверхности катализатора; для сравнимости с обычным трехслойным платиноидным катализатором напряженность отнесена к трем сеткам).

При анализе приведенных в табл. 1 данных необходимо учитывать, что точность определения выхода окиси азота не превышает  $\pm 0,5\%$ . Сопоставляя выход окиси азота на второй ступени с содержанием аммиака в смеси после первой ступени, определяющим максимально возможный выход, мы видим, что они совпадают в пределах точности аналитических методов. Можно, следовательно, считать, что при всех испытанных нагрузках аммиака, прошедший через первую ступень, полностью окисляется до окиси азота на второй ступени. Образование азота происходит на первой ступени катализатора, что и определяет конечный общий выход окиси азота. Из этих же данных видно, что на второй ступени практически полностью окисляется до окиси азота более 25% всего аммиака, содержащегося в исходной смеси. Исследования с применением сеток более редкого плетения позволяют установить верхний предел содержания аммиака, при котором неплатиновый

катализатор еще будет сохранять свою высокую избирательность и стабильность.

Было изучено влияние ядов в зависимости от времени их действия при постоянной концентрации яда и при различной концентрации их. При исследовании явления отравления катализатора сернистым газом получены следующие результаты: выход окиси азота при работе на чистом газе составлял 98,3 %, после работы в течение 23 час. с газом, к которому примешивалось определенное количество двуокиси серы, 97,2 %, после 55 час. 95,5 %. Под действием яда выход постепенно падал. Но и при отравлении весь аммиак, прошедший через первую ступень, окислялся на второй ступени в окись азота. С повышением концентрации  $\text{SO}_2$  выход окиси азота падал следующим образом: при 4 мг яда на 1 м<sup>3</sup> на 1 % по сравнению с чистым газом, при 9,1 мг/м<sup>3</sup> — на 3 %. Но при всех концентрациях яд вызывал ускорение окисления аммиака до азота на первой ступени, вторая же ступень практически полностью окисляла аммиак в окись азота.

В промышленных условиях выход окиси азота на любом катализаторе колеблется, в частности, в связи с изменением концентрации ядов, не всегда достаточно удаляемых в очистных устройствах. Опыты показали, что чистота общего выхода и выхода после первой ступени остается при всех колебаниях режима работы практически постоянной, т. е. вторая ступень при возможных в условиях производства влияющих на ход реакции изменениях режима окисляет весь попадающий на вторую ступень аммиак в окись азота.

При промышленном использовании двухступенчатого окисления аммиака были случаи падения выхода окиси азота на 1—2 % вследствие увеличения расстояния между сеткой и неплатиновым катализатором при деформации катализаторной корзины. Устранение этого недостатка немедленно приводит к повышению выхода до нормального.

Длительное промышленное испытание показало, что при применении двухступенчатого катализатора выход окиси азота не отличается от достигаемого на катализаторе, состоящем из трех платиноидных сеток (2). Таким образом, удельный расход аммиака на производство азотной кислоты не меняется при замене платиноидного катализатора на двухступенчатый катализатор, а вложения драгоценных металлов уменьшаются. Максимальные потери не превышали 40 мг/т. Потери сеток редкого плетения в двухступенчатом катализаторе составляли в среднем 31 мг/т, т. е. были значительно ниже получаемых при работе на трех платиноидных сетках. Таким образом, при применении двухступенчатого катализатора потери драгоценных металлов примерно на 30 % ниже, чем при работе на платиноидном катализаторе. Потери неплатинового катализатора при этом незначительны.

Из работы следует, что некоторые неплатиновые катализаторы по своей избирательности равноценны платиноидным катализаторам и обладают высокой стабильностью при условии предварительного окисления части аммиака на платиноидном катализаторе. Возможный механизм реакций, протекающих при окислении аммиака в присутствии катализаторов, был обоснован ранее (3).

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт азотной промышленности

Поступило  
6 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Д. Эпштейн, Н. Ткаченко, ЖПХ, 11, 731 (1938). <sup>2</sup> М. Минич, Н. Беляев, Хим. наука и пром., 1, 661 (1956). <sup>3</sup> Д. Эпштейн, ДАН, 1, 1101 (1950).





Ю. Р. БЕККЕР

**О СТРАТИГРАФИЧЕСКОМ ПОЛОЖЕНИИ УКСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ  
НА ЮЖНОМ УРАЛЕ***(Представлено академиком Н. С. Шатским 31 V 1958)*

В составе кара-тауской серии Южного Урала обычно рассматриваются следующие свиты: зильмердакская, катавская, подынзерская, инзерская, миньярская. Исследованиями последних лет в составе этой серии выявлен новый комплекс отложений, получивший название укской свиты.

Впервые эти породы были выделены и описаны С. М. Домрачевым <sup>(1)</sup> в бассейне р. Сим. В этих разрезах укская свита располагается между выходящими на поверхность фаунистически охарактеризованными отложениями девона и залегающими породами миньярской свиты, имеющей, по одним представлениям, кембрийский, по другим, — протерозойский возраст.

Ашинские отложения, обычно залегающие в этом интервале разреза палеозоя, здесь отсутствуют. В связи с этим С. М. Домрачев полагал, что выделенная им свита является фациальным аналогом ашинских отложений. Подобная точка зрения позднее разделялась А. И. Олли <sup>(2)</sup> и некоторыми геологами Южно-Уральского управления. Эти же представления нашли отражение в сводной работе С. Г. Саркисяна и Г. И. Теодорова <sup>(3)</sup>.

Геологические исследования, проведенные автором в бассейне р. Сим и смежных районах, позволили установить широкое региональное распространение укских отложений во многих разрезах древних толщ северной части Южного Урала. Так, например, эти породы констатированы в следующих пунктах: в канаве нефтепровода на восточном крыле Сулеймановской антиклинали, на водоразделе рр. Юрезани и Минки, на р. Юрезани пос. Усть-Катав и д. Лимоновки, на р. Сим у Симского завода. Южнее они наблюдались на рр. Рау (бассейн р. Инзер), Басе, Менейке, Реват, к западу от пос. Урман-Реват. В разрезе, расположенном восточнее этих мест, на р. Ай, у деревни Сикияз-Тамак, укская свита отсутствует, и ашинские отложения здесь залегают непосредственно на доломитах с кремнистыми конкрециями миньярской свиты.

В составе укских отложений в большинстве разрезов могут быть выделены два горизонта, связанные между собою постепенными переходами.

Нижний горизонт сложен довольно разнообразной серией пород, в которую входят серые и светло-серые алевролиты, зеленые аргиллиты, обломочные и оолитовые известняки, ожелезненные доломиты и пепельно-серые мергели.

Обломочный материал алевролитов представлен хорошо окатанными, но плохо отсортированными кварцевыми зернами (80—90%) с незначительной примесью частиц плагиоклазов. Обычной составной частью укских алевролитов является глауконит. Цемент породы базальный. Состав цемента смешанный: серицитовый и карбонатный.

Среди минералов тяжелой фракции алевролитов установлены: пирит, артит, гематит, лимонит, ильменит, рутил, анатаз, лейкоксен, хромит,

хромпикотит, магнетит, циркон, моноклинные пироксены, оливин, гранат, эпидот, турмалин, монацит, глауконит, слюда\*.

Обращает на себя внимание увеличение содержания минералов — спунников основных и ультраосновных пород (оливина, хромита, хромпикотита) в восточном направлении от Миньярского завода (1%)\*\* и пос. Сим (2,4%) к Усть-Катавскому заводу (13,6%). Подобное изменение количественного содержания этих компонентов, по-видимому, указывает на принос обломочного материала укских отложений, с расположенных на востоке островных поднятий, сложенных основными и ультраосновными породами.

В составе кластического материала обломочных известняков встречается галька мелкокристаллических доломитов, пелитоморфных мелко- и крупнокристаллических известняков и кварцевые зерна алевритовой размерности. Галька карбонатных пород достигает в обломочных известняках 5—8 см. Содержание нерастворимого остатка в этих породах составляет по данным единичного определения, 5,7%. Цементирующим веществом в обломочных известняках является кальцит, местами сильно ожелезненный.

Отложения нижнего горизонта постепенно переходят в вышележащие существенно карбонатные породы верхнего горизонта. Хорошие коренные выходы этих пород можно наблюдать на р. Басе у пос. Кулмас, а также в районе Усть-Катавского и Миньярского заводов. Среди карбонатных пород верхней части укской свиты могут быть выделены светло-серые доломиты и серые известняки. В светло-серых разностях этих карбонатных пород термообъемным количественным фазовым анализом обнаружены помимо доломита (79,4%) и вторичного кальцита (15,9%) — магнезит (2,2%) и сидерит (0,4%).

Серые известняки правильнее называть доломитовыми известняками, так как, по данным термических исследований, они содержат значительное количество доломита (26,2%).

Сравнительный анализ литологических особенностей укских, миньярских и ашинских отложений показывает, что вещественный состав и органические остатки укских отложений имеют ряд общих черт с миньярскими породами и довольно резко отличаются от образований ашинской свиты. В связи с этим представление об одновозрастности ашинских и укских отложений должно быть обосновано детальным стратиграфическим анализом разрезов. Проведенными в этом направлении исследованиями установлено, что узкие отложения залегают с небольшим перерывом на карбонатных породах с кремнями и водорослями миньярской свиты. Перекрываются эти отложения в бассейне рр. Юрезани, Инзера и Зилима породами ашинской свиты, а в бассейне р. Сим — девонскими образованиями. Особый интерес представляет соотношение в разрезе ашинских и укских отложений, что непосредственно можно наблюдать в обнажениях на р. Юрезани, у пос. Усть-Катав. Ниже приводится обобщенное описание этого разреза (снизу вверх).

### Миньярская свита

1. Серые массивные доломиты верхней части миньярской свиты с шаровидными водорослевыми образованиями диаметром 5—7 см. . . . . Мощность около 30
2. Темно-серые и серые среднелитчатые известняки и доломиты. . . . . Мощность 15

### Укская свита

3. Обломочные известняк с гравием и уплощенной галькой подстилающих карбонатных пород . . . . . Мощность 56 с

\* Определение минералогической лаборатории центральной экспедиции ВСЕГЕИ.

\*\* В скобках указано содержание оливина, хромита, хромпикотита.

4. Темно-серые ожелезненные обломочные или органогенные известняки, пятнисто окрашенные, красноватые, местами темно-серые доломиты, переслаивающиеся с серыми алевролитами и аргиллитами. По ряду небольших коренных выходов и горных выработок составлено послойное описание этой части разреза укской свиты мощностью 120—130 м.

5. Массивные водорослевые известняки и доломиты в верхней части с линзами полевошпато-кварцевых песчаников, при беглом осмотре почти не отличимых от вмещающих доломитов . . . . . Мощность 85 м

#### Ашинская свита

6. Конгломерат с галькой темно-серого кремня (70—75%), доломиты (10—15%), кварцита и кварца (15—20%). Обломочный материал конгломерата неплохо окатан. Средний коэффициент окатанности, определенный по методу Ваделла, составляет для галек кремня 0,48. . . . . Мощность 10 см

7. Зеленовато-серые аргиллиты с прослоями алевролитов . . . . . Видимая мощность около 15 м

Выше, после небольшого задернованного промежутка, на склоне обнажаются гравийные конгломераты, урюкской толщи ашинской свиты с галькой кварца, полевого шпата, кремня.

Таким образом, в разрезе у пос. Усть-Катав ашинские отложения трансгрессивно перекрывают укскую свиту. Подобное же стратиграфическое положение занимает укская свита и в других разрезах палеозоя западного крыла Башкирского антиклинория (бассейн рр. Инзер, Баса и др.). В этих разрезах в составе укской свиты иногда наблюдаются оолитовые известняки, в которых в бассейне р. Сим Л. В. Хмелевской <sup>(4)</sup> были встречены остатки анелид.

Приведенные выше данные о распространении, вещественном составе и положении в разрезе рассматриваемых пород, позволяют считать необоснованным предположение об одновозрастности ашинских и укских отложений. Сохраняя прежнее наименование, автор по-иному интерпретирует стратиграфическое положение укской свиты, рассматривая ее в качестве самостоятельного верхнего горизонта кара-тауской серии Южного Урала.

Таким образом, отложениями укской свиты в составе кара-тауской серии начинается новый цикл осадконакопления, представленный прибрежно-морскими терригенными и морскими карбонатными осадками.

Интерес представляет также вопрос о возрасте доломитов, подстилающих девонские отложения в выемке по железной дороге у пос. Миньяр. Положение в разрезе этих доломитов являлось до последнего времени неясным. В. Н. Крестовниковым и Б. П. Марковским эти доломиты отнесены условно (поскольку фаунистические остатки здесь отсутствуют) к живетскому ярусу. С. М. Домрачевым рассматриваемые породы были охарактеризованы в составе укских отложений, возраст которых им определялся как нижний девон — эйфельский ярус.

Сравнение разрезов у ст. Миньяр и у пос. Усть-Катав\*, где подобные же доломиты залегают под ашинской свитой, позволяет однозначно решить этот вопрос и отнести доломиты миньярского разреза к верхнему горизонту укской свиты. Основанием для этого являются как сходное стратиграфическое положение этих пород, так и характерные литологические особенности, заключающиеся в присутствии в обоих разрезах линз рыхлых светло-серых полевошпатово-кварцевых песчаников. Форма залегания этих пород весьма своеобразна. Песчаники обычно заполняют в карбонатных породах карманы шириной до 1—1,5 м. Подобный характер залегания этих песчаников является, по-видимому, результатом позднейшего перемещения терригенного материала в связи с процессами карстообразования. Это предположение представляется тем более вероятным, что местами удается

\* См. пласт 5 приведенного выше разреза.



наблюдать ненарушенное первичное пластообразное или линзовидное залегание песчаников.

Вопрос о возрасте укских отложений достаточно сложен и на современном уровне наших знаний вряд ли может найти бесспорное разрешение. Однако новый фактический материал позволяет по-иному осветить этот вопрос. С. М. Домрачевым укская свита рассматривалась в составе отложений нижнего девона и эйфельского яруса. Несомненное трансгрессивное залегание ашинской свиты на укских отложениях свидетельствует о значительно более древнем возрасте укской свиты.

В аргиллитах укской свиты И. Н. Соломиной из наших сборов определены следующие споры: *Leioligotritetes minutissimus* (Naum.) Tim., *L. crassus* (Naum.) Tim., *Mycteroligotritetes marmoratus* Tim., *Trachyoligotritetes minutus* (Naum.) Tim., *Tr. hyalinus* (Naum.) Tim., *Tr. incrassatus* (Naum.) Tim., *Tr. nevelensis* Tim., *Tr. arillatus* Tim.

По данным Б. В. Тимофеева, этот комплекс спор характерен для синих отложений. Подобное определение возраста этих отложений условно, так как не исключено, что споры являются переотложенными, а возраст укской свиты может быть и нижнекембрийским.

Всесоюзный научно-исследовательский  
геологический институт

Поступило  
28 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

С. М. Домрачев, Тр. ВНИГРИ, нов. серия, в. 61, 5 (1952). <sup>2</sup> А. И. Олличевский, Сов. геол., сборн. 45, 39 (1955). <sup>3</sup> С. Г. Саркисян, Г. И. Теодорович, Основные черты палеогеографии девонской эпохи Урало-Волжской области, Изд. АН СССР, 1955. <sup>4</sup> Л. В. Хмельевская, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 34, 223 (1949).

В. В. ИВАНОВ

## ТАЛЛИЙ В ЭНДОГЕННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЯХ УРАЛА

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 23 V 1958)

Из большого числа генетических типов уральских эндогенных месторождений, которые были изучены на содержание таллия, этот элемент установлен в рудах гидротермальных колчеданных и золото-сульфидных месторождений и в редкометалльных пегматитах гранитной и щелочной магм. Наибольший интерес в отношении таллия среди перечисленных типов месторождений представляют многочисленные колчеданные месторождения, связанные с плагиогранитами позднекаледонской фазы магматизма <sup>(3)</sup>.

Как известно, абсолютное большинство колчеданных месторождений Урала приурочено к западной вулканогенной зоне (зеленокаменному син-клинорию) и залегает в более или менее метаморфизованных и дислоцированных эффузивно-осадочных породах среднего палеозоя. Все месторождения имеют сходный минералого-геохимический состав и отличаются главным образом по степени метаморфизма вмещающих пород и соотношению различных минеральных ассоциаций (типов руд).

Сравнивая имеющиеся в нашем распоряжении данные по содержанию таллия в различных типах руд и минералах колчеданных месторождений Урала с данными предыдущих исследователей Е. Е. Захарова и С. А. Юшко <sup>(2)</sup> и В. С. Сырокомского и А. К. Шаровой <sup>(4)</sup>, мы приходим к выводу, что наиболее обогащены таллием колчеданные месторождения Среднего Урала, причем максимальные концентрации таллия (до 0,002%) характерны для массивных медно-цинково-колчеданных руд (табл. 1).

Так как собственных минералов таллия в уральских колчеданных месторождениях, как и в других колчеданных месторождениях мира, не известно

Таблица 1

Содержание таллия в различных типах руд месторождений Урала

Содержание таллия, %	Тип руд (массивные)	Характерные месторождения
0,001—0,002	Медно-цинковый	Левиха, им. III Интернационала, Карпушихинское
	Медно-колчеданный (с марказитом)	Блявинское, Сибавское, Ново-Шайтанское
0,0005—0,001	Медно-цинковый	Учалы, Тепловское Пьянко-Ломовка, Дзержинское, Ворошиловское
	Медно-колчеданный	Дегтярское, Красногвардейское, Ново-Левинское
Около 0,0005 и меньше	Серно-колчеданный	Большинство колчеданных месторождений Урала

и таллий находится в них в виде примеси к рудообразующим минералам естественно, что его преимущественная приуроченность к тому или другому типу руд полностью зависит от степени его концентрации в главных рудообразующих минералах. Действительно, если пирит, халькопирит, сфалерит по частоте встречаемости и концентрации таллия (табл. 2) расположить в ряд в порядке убывания содержания таллия, то мы получим сфалерит — халькопирит — пирит. В связи с этим наиболее обогащенные таллием сфалеритовые руды, в меньшей степени халькопиритовые, и, наконец, самые низкие содержания таллия свойственны серноколчеданным рудам.

Таблица 2

Содержание таллия в главных рудообразующих минералах некоторых колчеданных месторождений Урала \*

Месторождение	Пределы содержания таллия в мономинеральных пробах **, %		
	сфалерит	халькопирит	пирит
Им. III Интернационала	$\frac{0,0008-0,0025}{3}$	$\frac{0,0002-0,001}{2}$	$\frac{0-0,0004}{2}$
Левихи	$\frac{0,001-0,0023}{2}$	$\frac{0,0005}{1}$	$\frac{0,0001-0,0003}{2}$
Сталинское	Не анализировался	$\frac{0,001}{1}$	$\frac{0,0001-0,0009}{3}$
Блява	$\frac{0,0007-0,003}{3}$	$\frac{0,0001-0,0009}{3}$	$\frac{0,0001-0,0005}{3}$
Сибай	Не анализировался	$\frac{0,0002***}{1}$	Не анализировался
Учалы	$\frac{0,0003***}{1}$	$\frac{0,0003-0,0009***}{3}$	$\frac{0,0002-0,0004***}{2}$

\* Аналитик Э. М. Пискова, чувствительность анализа 0,0001% таллия.

\*\* Под чертой—число анализов.

\*\*\* Не чисто отобраные, а обогащенные данным минералом пробы.

При общей оценке таллиеносности колчеданных месторождений необходимо, кроме того, учитывать, что небольшие количества таллия (0,0001—0,0005%, редко выше) постоянно присутствуют в широко развитом вмещающих колчеданные оруденения породах сериците.

В золото-сульфидных месторождениях, связанных генетически с нормальными гранитами верхнего палеозоя, таллий, так же как и в рудопроявлениях вольфрама, встречается редко и в небольших количествах. Связан здесь таллий обычно с галенимом. Иногда он присутствует в сульфоантимонитах (Березовское месторождение) и в циннвальдите (Боевское месторождение).

Как указывал В. И. Вернадский 1909 г. (1), таллий довольно широко распространен в некоторых калиевых алюмосиликатах пегматитовых месторождений Урала, которые принято связывать с герцинскими гранитными и щелочными интрузиями (3).

Таллий обнаружен нами в мономинеральных пробах\* лепидолита и мусковита из гранитных пегматитов Алабашки и Мурзинки. В мусковите, флогопите и некоторых образцах полевых шпатов из дисилицированных пегматитов Малышевского прииска и Изумрудных копей. Содержание таллия

\* Спектроскопические определения таллия произведены В. Лизуновым; чувствительность анализа ~001%, ошибка  $\pm 15\%$ .



о всех указанных минералах составляет тысячные доли процента и является наиболее устойчивым в лепидолитах. Следы таллия, а в некоторых случаях до 0,005% таллия установлено также в розовом микроклине и амазоните из щелочных пегматитов Ильменских гор.

В рудах всех остальных типов уральских эндогенных меторождений таллий не обнаружен.

Примеси таллия в разных типах месторождений четко приурочены к разным минеральным видам, которые могут быть объектами промышленной переработки (сульфиды колчеданных месторождений), либо представляют лишь минералого-геохимический интерес.

Промышленный интерес в отношении таллия на Урале из перечисленных типов месторождений представляют только колчеданные: при переработке их руд таллий может накапливаться в некоторых породах и отходах производства.

Институт минералогии, геохимии  
и кристаллохимии редких элементов  
Академии наук СССР

Поступило  
22 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. И. Вернадский, Изв. Акад. наук, 3, № 12, 821 (1909). <sup>2</sup> Е. Е. Захаров, С. А. Юшко, Тр. ВИМС, в. 75, № 11 (1935). <sup>3</sup> Е. Е. Захаров, Геохимия СССР, 12, ч. 1 (1940). <sup>4</sup> В. С. Сырокомский, А. К. Шарова, Цветн. мет., № 11, 23 (1938).

М. А. КАМАЛЕТДИНОВ, Р. А. КАМАЛЕТДИНОВ и И. А. ЯКУПОВ

## ЖЕДИНСКИЙ ЯРУС НА ЗАПАДНОМ СКЛОНЕ ЮЖНОГО УРАЛА

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 27 V 1958)

На западном склоне Южного Урала фаунистически охарактеризованные нижнедевонские отложения развиты на восточном крыле Башкирского антиклинория. Они сложены массивными светлыми, реже темными чистыми известняками, получившими название герцинских. Нижний девон последних до настоящего времени описывается без подразделения на ярусы.

Единственным пунктом, где указывается присутствие фаунистически охарактеризованного жединского яруса, считается разрез девона по ручью Кось-Елга (бассейн р. Большой Ик).

Жединские отложения здесь были выделены Я. Я. Вецлером в 1944 г. в результате проведенной им геологической съемки. Факт этот приводится в ряде сводных работ, касающихся стратиграфии западного склона Ю. Урала ((1, 2, 4-6) и др.). К жединскому ярусу Я. Я. Вецлером отнесена пачка мощностью до 80 м, сложенная зелеными аргиллитами с прослоями граувакковых песчаников и небольшими линзами серых, иногда брекчиевидных известняков с фауной брахиопод, определенных В. Н. Штрейсом как *Gypidula optata* Barr., *Siebiella sieberi* Buch., *S. ex gr. acutolobata* Barr., *Karpinskya vagranensis* Khod., *Atrypa ex gr. comata* Barr.

По заключению А. П. Штрейса, этот комплекс брахиопод указывает на жединский возраст вмещающих пород.

В 1957 г. при изучении разреза Кось-Елга нами в тех же линзах известняков, из которых Я. Я. Вецлером указываются жединские окаменелости, был собран богатый комплекс брахиопод эйфельского возраста. Из них авторами определены следующие: *Gypidula ivdelensis* Khod., *G. juno* Khod., *Karpinskya fedorovi* Tschern., *Atrypa subalinensis* Nikif., *A. kolymensis* Nal., *A. duboisi* Vern., *A. flabellata* mut. *prunulum* Gort. и др. (А. Н. Ходякович, просмотревший указанную фауну, подтвердил правильность определения).

Указанная пачка аргиллитов согласно залегает среди светлых толстых слоистых известняков, моноклинально наклоненных на восток. В покрывающих аргиллитовую пачку известняках были также собраны брахиоподы эйфельского возраста: *Gypidula ivdelensis* Khod., *Karpinskya fedorovi* Tschern., *Atrypa cf. subalinensis* Nikif. и др.

На основании вышеизложенного можно заключить: 1) в разрезе Кось-Елга отложения жединского яруса отсутствуют; 2) отнесенная жединскому ярусу пачка аргиллитов и граувакковых песчаников имеет эйфельский возраст; 3) аргиллитовая пачка подстилается известняками кобленского яруса и покрывается известняками эйфельского яруса среднего девона.

В результате проведенных в 1957 г. исследований авторами установлено широкое развитие фаунистически охарактеризованных жединских от-

жений севернее, в районе, заключенном между рр. Белой и М. Иком. Жединские отложения здесь принимают участие в сложении восточного. Зброшенного крыла Уваровского поднятия. В плане они прослеживаются в виде полосы, шириной до 500 м, северо-северо-восточного простирания. Самый северный пункт, где были встречены эти отложения, располагается на правом берегу р. Белой, ниже устья ручья Тютюлянь, в ядре небольшой антиклинальной складки.

Разрезы жединских отложений получены нами по р. Иргизле (левый приток р. Белой) и ее левому притоку ручью Сияк.

По р. Иргизле нижедевонские отложения образуют следующую последовательность:

S<sub>2</sub> 1. Глинистые сланцы коричневато-серые, тонколистоватые. По аналогии с другими разрезами Башкирского антиклинория они отнесены к верхнему силуру.

D<sub>1</sub>jd 2. Известняки серые и светло-серые, реже темновато-серые, кристаллические, массивные, мелкотрещиноватые, с инкрустацией, с фауной брахиопод, пелеципод, гастропод и др. Из брахиопод А. Н. Ходалевичем определены следующие: *Gypidula acutolobata* var. *uralotjanschanica* Khod. (in litt.), *Septatrypa megaera* Barr., *Lissatrypa* sp.

По заключению А. Н. Ходалевича, этот комплекс брахиопод относится к жединскому ярусу.

Мощность отложений жединского яруса 250—300 м.

D<sub>1</sub>c 3. Известняки литологически ничем не отличающиеся от нижележащих, с брахиоподами кобленцкого возраста. А. Н. Ходалевичем отсюда определены: *Siebiella sieberi* Buch., *Karpinskya fedorovi* Tschern., *Atrypa vijaica* Khod. и др.

Мощность отложений кобленцкого яруса 450—500 м. Южнее, по ручью Сияк, наблюдается следующий разрез нижедевонских отложений (снизу вверх):

S<sub>2</sub> 1. Переслаивание темно-зеленых глинистых сланцев и темно-серых конкозернистых известняков.

D<sub>1</sub>jd 2. Известняки серые, светло-серые, перекристаллизованные массивные и неяснослоистые, с фауной криноидей, известковых водорослей и брахиопод. Из последних А. Н. Ходалевичем определены: *Gypidula* aff. *ptata* Barr., *Camarotoechia nympha* Barr., *C. nympha* var. *pseudolivonica* Barr., *Karpinskya vagranensis* Khod., *K. fedorovi* Tschern., *Atrypa* aff. *pala* Khod., *Plectatrypa* aff. *marginalis* Dalm., *Septatrypa thetis* Barr., *Meristella didyma* Dalm., *Clorindina vijaica* Khod., *Spirifer* (*Delthyris*) aff. *tenuisinuus* Khod., *S. (D)* cf. *mansy* Khod. Мощность отложений жединского яруса 250—270 м.

D<sub>1</sub>c 3. Выше по разрезу известняки постепенно становятся более светлыми. Литологически они ничем не отличаются от известняков слоя 2. В них встречены следующие брахиоподы (определения А. Н. Ходалевича): *Stropheodonta stephoni* Barr., *Siebiella sieberi* Buch., *Camarotoechia* ex gr. *nympha* Barr., *C. nympha* var. *pseudolivonica* Barr., *Karpinskya fedorovi* Tschern., *K. conjugula* Tschern., *Atrypa vijaica* Khod., *Catazyga perpolita* Khod., *Clorinda pseudolinguifera* Kozl., *Stenoschisma atrypoidea* Nikif. (in litt.) и др.

Мощность отложений кобленцкого яруса 500—550 м.

На основании вышеизложенного следует считать, что жединские отложения, развитые между рр. Белой и М. Иком, представлены фацией герцинских рифогенных известняков.

Характерным для этих известняков является следующее: 1) светлая окраска (преобладающими являются серые и светло-серые тона); 2) чистота химического состава (содержание нерастворимого остатка, в среднем 3,35%); 3) массивность (известняки массивные, реже толстослоистые); 4) широко развитая инкрустация; 5) богатство и разнообразие фауны.



В заключение выражаем благодарность А. Н. Ходалевичу, взявшему на себя труд определения фауны брахиопод и сделавшему заключения о возрасте этих окаменелостей.

Стерлитамакская геологопоисковая контора  
треста «Башвостокнефтеразведка»

Поступило  
21 V 1957

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Б. М. Келлер, Тр. Инст. геол. АН СССР, в. 104, сер. геол., № 34 (1949).  
<sup>2</sup> А. К. Крылова, Девонские отложения южной части Башкирского Урала, Л.—М., 1950. <sup>3</sup> Д. В. Наливкин, Девонские отложения СССР, Брахиоподы, атлас руководящих форм ископаемых фаун СССР, 3, девонская система, 1947. <sup>4</sup> С. Г. Саркисян, Г. И. Теодорович, Основные черты палеогеографии девонской эпохи Урала и Волжской области (общий фациальный анализ девонских отложений), Изд. АН СССР, 1955. <sup>5</sup> В. Н. Тихий и др., Тр. ВНИГРИ, в. 106 (1957). <sup>6</sup> А. А. Трофимук, Нефтеносность палеозоя Башкирии, М., 1950. <sup>7</sup> А. Н. Ходалевич, Сов. геол. № 39 (1949). <sup>8</sup> А. Н. Ходалевич, Нижнедевонские и эйфельские брахиоподы Свердловской области, М., 1951.

А. Я. КРЫЛОВ и Ю. И. СИЛИН

## ВРЕМЯ МЕТАМОРФИЗМА ДРЕВНИХ ОТЛОЖЕНИЙ СЕВЕРНОЙ ЗОНЫ ТЯНЬ-ШАНЯ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 24 V 1958)

Определяя возраст породы аргоновым методом мы определяем время кристаллизации калийсодержащих минералов. Следовательно, для метаморфических пород это время новообразований, главным образом, слюды полевых шпатов. Если метаморфизм породы был полным и охватывает достаточно большой район, то, применяя аргоновый метод определения возраста к этим породам, мы должны получить достаточно однородные значения, соответствующие времени метаморфизма данной толщи («уровню метаморфизма»).

В. И. Вернадский придавал большое значение установлению «уровня метаморфизма» (во времени) древнейших участков земной коры (<sup>1, 2</sup>). Но помимо этого определение времени основных тектонических событий каждой геологической области представляет несомненный интерес. Одним из наиболее интересных в этом отношении районов, как справедливо указывает Д. И. Щербаков (<sup>3</sup>), является Средняя Азия, где представлен ряд последовательно наращиваемых тектонических структур.

Интересные предположения о роли тектонических процессов при применении аргонового метода высказывал С. В. Обручев (<sup>7, 8</sup>). Следует отметить, что высказывания С. В. Обручева относятся к магматическим породам, где эти положения иногда довольно спорны, но для осадочных пород роль тектонических процессов безусловно существенна (<sup>3-6</sup>).

Отдельные данные об определении возраста метаморфизма осадочных пород Тянь-Шаня нами были получены ранее (<sup>4</sup>), но для решения этого вопроса надо иметь достаточно большой материал из одной структурной области, для разных типов пород из различных горизонтов. В качестве такого примера рассмотрим метаморфические породы северной зоны Тянь-Шаня.

Здесь мы наблюдаем три ясно выраженных интрузивных цикла имеющих возраст (аргоновый метод на гранитах) 500, 340 и 260 млн. лет (<sup>4</sup>). Кроме того, в данном районе интенсивно проявился альпийский орогенез. Помимо этого был еще ряд менее четко выраженных подвижек земной коры.

Когда же были метаморфизованы древние осадки в такой мере, что они приобрели свой современный вид? Когда гнейсы стали гнейсами, а сланцы — сланцами? Единый ли это процесс во времени и пространстве?

Для обоснования подобных выводов в дальнейшем нами взят для изучения достаточно обширный (несколько сотен квадратных километров) участок северной зоны Тянь-Шаня. Главный этап метаморфизма здесь естественно связывается с каледонской эпохой интрузивной деятельности, когда практически кончился геосинклинальный этап развития этой области. Но роль предшествующих и последующих эпох складчатости в метаморфизме осадочных пород не вполне ясна.

Рассматривая результаты определения возраста метаморфических пород, приведенные в табл. 1, можно сделать следующие заключения.

## Возраст метаморфических пород Тянь-Шаня

№№ п.п.	Место взятия пробы	Порода	К, %	Аг, см³/г·10⁻⁵	Возраст, млн. лет
Протерозойские породы северной зоны					
1	М. Кемин	Мусковитовый гнейс	2,58	5,04	425
2			2,81	5,06	400
3		Полевошпат-мусковит. гнейс	2,85	5,38	415
4		Биотитовый гнейс	1,67	2,87	380
5		Полевошпат-биотитов. гнейс	2,10	3,14	335
6		Полевошпатовый гнейс	2,44	3,76	345
7			3,04	4,55	335
8		Амфиболовый сланец	0,71	0,94	300
9		Полевошпат-биотитов. гнейс	1,26	2,21	385
10	Оттук		1,48	2,44	365
11			3,11	5,17	370
12		Биотитовый гнейс	3,70	5,61	335
Нижнепалеозойские породы северной зоны					
13	Хр. Терской-Алатау	Сборная проба	2,00	3,44	380
14	Терской-Алатау, се- веро-западн. часть хр.	Сборная проба	1,65	2,49	340
15	Джеты-Огуз	Биотитовый гнейс	2,09	3,31	355
16			1,52	2,48	360
17		Полевошпатово-биотитов. гнейс	3,60	5,94	370
18	Джуука	Кварц-биотитовый роговик	3,07	4,67	340
19		Серидит-хлоритовый сланец	4,03	6,62	365
20		Хлоритовый сланец	2,25	2,66	270
21	Барскаун		1,57	2,46	350
22			3,57	5,65	350
23			2,71	4,45	365
24			4,34	7,51	385
25		Биотитовый гнейс	4,26	5,42	290
26		Хлоритовый сланец	3,33	3,75	260
27	Сары-Булак	Известково-слюдистый сланец	1,83	2,65	325
28		Слюдистый сланец	3,29	4,64	320
29		Роговик	3,10	5,45	390
30	Кильденсу	Слюдистый сланец	2,39	3,64	340
31			2,58	3,48	305
32			2,60	4,04	350
33	Минкуш	Полевошпат-биотитовый гнейс	4,71	6,98	330
34			3,98	6,43	360
35		Хлоритовый сланец	2,10	3,23	345
36		Роговик	1,34	1,88	315
Нижнепалеозойские породы южной зоны					
37	Атбаши	Хлористый сланец	1,85	2,27	280
38			1,37	1,76	295

1. Для подавляющего большинства проанализированных метаморфических пород северной зоны Тянь-Шаня получился возраст, близкий к возрастам каледонских гранитоидов (330—360 млн. лет).

2. Древние протерозойские (возможно, они и архейские) породы Тянь-Шаньского комплекса были метаморфизованы (до состояния гнейсов) в каледонское время. Несколько более высокий возраст мусковитовых гнейсов



объясняется обычным превышением «мусковитового возраста» над «полевопатовым» на 15—20%. Следовательно, все эти гнейсы одновозрастны. Большинство нижнепалеозойских пород было метаморфизовано в каледонское время до состояния сланцев и роговиков (редко до гнейсов).

3. Гранитоиды первого интрузивного цикла (протерозойские?), возраст которых определяется в 500 млн. лет, существенно не метаморфизовались последующие эпохи складчатости. Они представляли собой относительно более жесткие глыбы в толще осадочных пород. Вопрос о возможной частичной и местной их перекристаллизации требует более тщательного изучения.

4. Герцинская и Альпийская эпохи орогенеза заметного метаморфизма древних осадков в северной зоне Тянь-Шаня не вызвали. Возможно, были метаморфизованы лишь небольшие участки относительно податливых пород, а границе северной и южной зон и в областях наиболее сильных герцинских движений (пробы №№ 20, 25, 26, 31, 36).

5. Две пробы метаморфических пород из южной зоны Тянь-Шаня №№ 37 и 38) дали возраст, близкий к герцинскому. Один из Памирских образцов (присланный Д. И. Щербаковым) дал альпийский возраст. Это пока только предварительные указания на то, что в южных зонах «уровень метаморфизма» осадочных пород будет в какой-то мере определяться герцинской и альпийской эпохами орогенеза, хотя, по-видимому, здесь знаительное усложнение внесут реликтовые глыбы и «попаса» с каледонским возрастом (эти зоны требуют специального изучения).

6. Изучение аргоновым методом времени главного метаморфизма осадочных пород (а в случае перекристаллизации, вероятно, и изверженных пород) дает довольно устойчивые результаты, и, следовательно, этот прием можно применять как метод определения «уровня метаморфизма во времени» данного участка земной коры.

Работа выполнена в лаборатории И. Е. Старика, которому авторы выражают признательность за ценные советы.

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина  
Академии наук СССР

Поступило  
12 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. И. Вернадский, Избр. соч., 1, 1954, стр. 658. <sup>2</sup> В. И. Вернадский, Избр. соч., 1, 1954, стр. 673. <sup>3</sup> А. Я. Крылов, Тр. 3 сес. комис. по предел. абсол. возр. геол. формаций, М., 1955, стр. 112. <sup>4</sup> А. Я. Крылов, Н. В. Барановская, Ю. И. Силин, Тр. 6 сес. комис. по предел. абсол. возр. геол. формаций (в печати). <sup>5</sup> А. Я. Крылов, Тр. 4 сес. комис. по предел. абсол. возр. геол. формаций, М., 1957, стр. 78. <sup>6</sup> А. Я. Крылов, Н. В. Барановская и др., там же, стр. 22. <sup>7</sup> С. В. Обручев, Тр. 3 сес. комис. по предел. абсол. возр. геол. формаций, М., 1955, стр. 128. <sup>8</sup> С. В. Обручев, Тр. 4 сес. комис. по предел. абсол. возр. геол. формаций, М., 1957, стр. 76. <sup>9</sup> Д. И. Щербаков, там же, стр. 14.

К. Д. ПОМАЗКОВ

## О РОЛИ ТЕКТОНИЧЕСКИХ СТРУКТУР В РАЗМЕЩЕНИИ ГЕРЦИНСКИХ ИНТРУЗИЙ СЕВЕРНОГО ТЯНЬ-ШАНЯ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 31 V 1958)

Северный Тянь-Шань после каледонской складчатости, сопровождавшейся крупными интрузиями гранодиоритов и гранитов, в течение всей последующей геологической истории существовал как обширная геотектоническая клиновидная область (<sup>2,4</sup>).

Герцинские тектонические движения проявились в нижнем карбоне (турне — нижнее визе) и наиболее сильно в конце палеозоя (верхний карбон — пермь). В нижнем карбоне происходило внедрение диоритов, диоритосиенитов, гранодиоритов, гранитов и интрузивных кварцевых порфиров, а в пермо-карбоне были сформированы интрузии монзонитов, сиенитов, альбитофиров, граносиенитов и аляскитовых гранитов. Нижнекарбоновые интрузии прорывают породы девона и перекрываются конгломератами верхнего визе — намюра, пермо-карбоновые имеют активные контакты с породами среднего карбона и с предположительно пермскими порфиритами.

Все герцинские магматические тела, в противоположность каледонским, незначительны по своим размерам, и лишь отдельные из них достигают 100—200 км<sup>2</sup>. Иногда интрузии приурочены к разрывным нарушениям и в этих местах из пересечения, на основании чего было высказано предположение, что все они контролируются глубинными разломами (<sup>1</sup>). Послекаледонские разрывные нарушения в рассматриваемом районе распространены весьма широко, но, как установлено последующими работами, лишь к немногим из них приурочены интрузивные тела.

При проведении геологосъемочных и поисковых работ в центральной части Северного Тянь-Шаня (между меридианами 73°30' и 76°30') автором настоящей заметки получены материалы, позволяющие наметить главные тектонические структуры, контролирующие распределение герцинских интрузий.

Все известные выходы герцинских интрузивных пород как нижнекарбоновых, так и пермокарбоновых, располагаются в пределах относительно узких линейно вытянутых зон северо-западного и северо-восточного направлений. Анализ геологического строения этих зон показывает, что они в среднем и верхнем палеозое существовали как мобильные ослабленные зоны, тектонический режим которых существенно отличался от режимов окружающих их областей.

К северо-западным структурам относятся Арамсинская, Сонкуль-Аламединская и Южно-Иссыккульская зоны, а к северо-восточным — Каракчинская, Карабалтинская и Кеминская. Положение зон показано на приложенной схеме (рис. 1).

Арамсинская и Сонкуль-Аламединская зоны в своем юго-восточном продолжении примыкают к «важнейшей структурной линии», выделенной В. А. Николаевым (<sup>4</sup>). В северо-западном направлении Арамсинская зона уходит за пределы района, а Сонкуль-Аламединская перекрыта третичными и четвертичными отложениями Чуйской впадины. Южно-Иссыккульская

она проходит вдоль южного побережья озера Иссык-Куль и в восточном окончании Киргизского хребта соединяется с Кеминской зоной.

Каракичинская зона северо-восточного направления на всем своем протяжении является в общем параллельной «линии» В. А. Николаева; а северо-востоке и юго-западе она ограничена Арамсинской и Сонкуль-аламединской зонами.

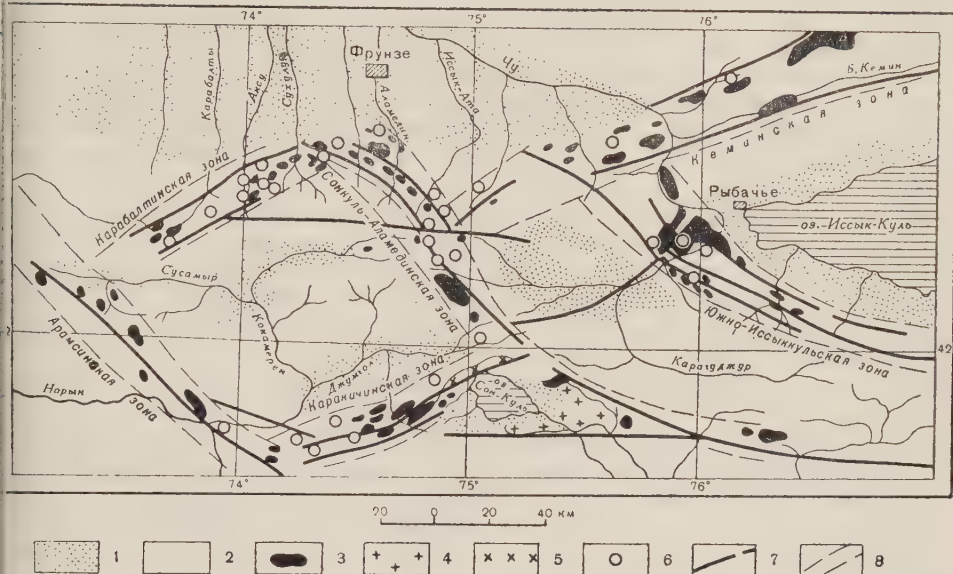


рис. 1. Схема пространственного размещения герцинских интрузий в центральной части северного Тянь-Шаня. 1 — межгорные впадины, выполненные третичными и четвертичными отложениями, 2 — области распространения пород палеозоя и допалеозоя, 3 — штофы и массивы герцинских изверженных горных пород, 4 — сонкульский гранодиоритовый массив (герцинский), 5 — гнейсовидные кварцевые диориты массива Сонкуль-Тау (прерозойские), 6 — месторождения и рудопроявления полиметаллов, 7 — главные разрывные нарушения, 8 — границы зон распространения герцинских интрузий

Кеминская зона северо-восточного направления является одной из наиболее насыщенных герцинскими интрузиями и характеризуется наиболее сложным геологическим строением. В истоках р. Иссык-Ата она сопрягается с Сонкуль-Аламединской зоной. На западном продолжении ее находится полоса интенсивно рассланцованных пород верхнего ордовика и девона, прослеживающаяся до истоков р. Карабалты.

Места сопряжения северо-западных и северо-восточных зон отличаются сложностью геологического строения и обилием разрывных нарушений, по которым породы каледонского складчатого основания и средне-верхнепалеозойского покрова претерпели значительные вертикальные перемещения, чем обусловлено «мозаичное» строение этих участков.

Как самостоятельные тектонические элементы упомянутые мобильные зоны существовали уже до каледонской складчатости, а история их формирования может быть прослежена от ордовика до конца палеозоя.

Верхнеордовикские образования, представленные главным образом красочветными молласами и различными вулканогенными породами, распространены преимущественно в пределах этих зон или по их окраинам. В Каракичинской и Карабалтинской зонах, на отложениях верхнего ордовика, согласно залегают сланцы с прослоями известняков, которые уже видимо являются силурийскими. Можно предполагать наличие силурийских толжений в южных частях Арамсинской и Сонкуль-Аламединской зон. В течение верхнего ордовика и части силура рассматриваемые зоны являлись прогибами, в которых происходило интенсивное осадконакопление.



Во время каледонской интрузивной деятельности эти зоны, как область максимального опускания, служили границами раздела между отдельными крупными каледонскими массивами. Арамсинская зона, например, на всем своем протяжении разделяет два крупных массива каледонских гранитоидов — Колбинский и Сусамырский. Эти массивы, как и разделяющая их зона, ориентированы в северо-западном направлении. Сонкуль-Аламединская зона на северном склоне Киргизского хребта разграничивает ряд гранитных массивов, а восточнее оз. Сонкуль она оконтуривает с юга каледонские гранитоиды хр. Терской Ала-Тау. Джумгольский гранодиоритовый массив, кажущийся секущим по отношению к этой зоне, представляет собой две самостоятельные, но соприкасающиеся между собой интрузии, что установлено детальными съемками. Область стыка этих массивов отчетливо прослеживается по многочисленным крупным останцам вмещающих пород.

После каледонской складчатости активизация тектонических движений началась в нижнем—среднем девоне. Складчатое каледонское основание «спаянное» крупными массивами гранитоидов, являлось достаточно инертным, и в нем могли возникать только отдельные разрывные нарушения. Характеризуемые же зоны, сложенные осадочными и эффузивными породами, являлись в силу своей меньшей механической прочности областями разрядки тектонических усилий; в это время были заложены продольные по отношению к ним разломы глубинного характера, а породы верхнего ордовика и силура в пределах этих зон подвергались интенсивному рассланцеванию. Видимо этим можно объяснить, несогласную со слоистостью сланцеватость эффузивов, конгломератов и песчаников верхнего ордовика в то время как в породах среднего ордовика и более древних комплексов выступающих за пределами зон, несогласного рассланцевания не наблюдается.

Продольные глубинные разломы, особенно в местах сопряжения зон, служили каналами, по которым происходило излияние лав среднего и нижнего состава в девонское время.

Тектонические движения нижнего карбона сопровождались формированием большого количества штоков диоритов, гранодиоритов и гранитоидов. Интрузивные тела этого магматического комплекса всегда располагаются в пределах рассматриваемых зон, которые в силу своей мобильности являлись наиболее легко проницаемыми для магматических расплавов.

Осадконакопление в верхнем визе — намюре и среднем карбоне охватывало значительные территории Северного Тянь-Шаня, главным образом на севере (Чу-Илийская депрессия) и на юге (Чаткало-Нарынская зона). Влияние рассматриваемых мобильных зон на характер отложений в визе-намюрских депрессиях достаточно не выяснено, но в пределах поднятия разделяющего Чу-Илийскую и Чаткало-Нарынскую области, мобильные зоны существовали как впадины, на значительной части которых происходило накопление преимущественно терригенного грубообломочного материала. Каменноугольные отложения в северо-западных зонах сохранились в бассейнах рр. Толук и Арамсу, севернее перевала Кызарт и южнее г. Рыбачье.

В верхнем карбоне — перми происходила одна из наиболее интенсивных фаз герцинского тектогенеза, сопровождавшаяся интрузиями монцонитов, сиенитов, альбитофиров и аляскитов. Пермо-карбоновые интрузии наиболее значительны по размерам, а формировались они в течение нескольких фаз магматической деятельности. Эти интрузии, как и нижнекарбоновые, приурочены исключительно к рассматриваемым мобильным зонам. Наиболее крупные сиенитовые массивы Кызыл-Омпул и Сандык контролируются разрывными нарушениями, проходящими внутри зон. В таком же структурном положении находится массив гнейсовидных кварцевых диоритов хр. Сонкультау, которые, без достаточных оснований, относятся к допалеозойским образованиям.

Таким образом, в пространственном размещении герцинских интрузий первостепенное значение принадлежит мобильным линейновытянутым зонам, активная тектоническая жизнь которых может быть прослежена от палеозоя до конца палеозоя. Разрывные нарушения в пределах этих зон, как согласные с ними, так и секущие, оказывали влияние только на размеры и форму интрузивных тел.

Подавляющее большинство свинцовых, медных и других месторождений рудопроявлений Северного Тянь-Шаня пространственно связано с герцинскими интрузиями. Следует отметить, что почти все известные месторождения и рудопроявления полиметаллов, меди, золота и других элементов приурочены к отмеченным зонам распространения герцинских интрузий. Это обстоятельство может иметь важное значение для планирования поисковых работ и при составлении металлогенических карт района.

Более детальное изучение закономерностей размещения герцинских интрузий и пространственно связанных с ними месторождений полезных ископаемых будет иметь важное практическое и теоретическое значение.

Управление геологии и охраны недр  
при Совете Министров КиргССР

Поступило  
28 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Геология СССР, 25, Киргизск. ССР 1954. <sup>2</sup> В. А. Николаев, Тр. 3-го Всесоюз. съезда геологов, в. 1, 1930. <sup>3</sup> В. А. Николаев, Зап. Всерос. минерал. общ., № 1 (1937). <sup>4</sup> В. А. Николаев, Пробл. сов. геол., 7, № 1 (1937). <sup>5</sup> Н. М. Иницин, Вестн. ЛГУ, № 12 (1957).

А. П. ТАРКОВ

## К ВОПРОСУ О ТЕКТЕНИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ ЮЖНО-МИНУСИНСКОЙ КОТЛОВИНЫ В КОНЦЕ ЖИВЕТСКОГО ВЕКА

(Представлено академиком С. И. Мироновым 27 V 1958)

В настоящей статье рассматривается тектоническое строение Южно-Минусинской котловины конца среднего девона. Восстановление структурного плана прошлых эпох способствует изучению истории формирования современной структуры Минусинских котловин. Кроме того, рассматриваемый вопрос представляет определенный практический интерес в связи с продолжающимися нефтепоисковыми работами в Минусинских котловинах, так как именно из отложений живетского яруса были получены промышленный приток газа на Быстринской площади (скважина № 1-Р) и незначительный (измеряемые литрами) притоки легкой нефти на Алтайской площади.

Для восстановления структурного плана конца живетского века была составлена карта равных мощностей отложений аскизской, илеморовской и бейской свит. При этом использовались как электрокаротажные материалы глубоких скважин (преимущественно для центральных районов котловины), так и результаты геологических наблюдений. Нижние две свиты — аскизская и илеморовская — представлены терригенно-карбонатными породами — известковистыми песчаниками, алевролитами, аргиллитами, среди которых встречаются редкие прослои доломита и известняка. На территории Южно-Минусинской котловины отложения этих свит испытывают фациальные изменения и не выдержаны по мощностям. Верхний член рассматриваемого комплекса отложений, бейская свита, представленная главным образом водорослевыми и пелитоморфными известняками, по левобережью р. Енисея не испытывает фациальных изменений и сохраняет достаточно выдержанную мощность. По правобережью р. Енисея строение и мощность бейской свиты меняются. На электрокаротажных разрезах толщина существенно карбонатных отложений аскизской, илеморовской и бейской свит соответствует интервал относительно повышенных значений  $\rho_k$ . Границы с ниже- и вышележащими красноцветными терригенными отложениями абаканской и ойдановской свит достаточно отчетливые и отбиваются по резкому спаду сопротивлений.

Составленная нами карта (рис. 1) равных мощностей для рассматриваемого комплекса отложений свидетельствует о сложности и значительной расчлененности внутренней структуры Южно-Минусинской котловины в конце среднего девона. Максимальное погружение фиксируется на крайнем юго-западе впадины, в Аскизско-Таштыпском районе. В разрезе аскизской и илеморовской свит этого участка преобладают песчаники; алевролиты и аргиллиты играют заметно подчиненную роль. Максимальная мощность отложений (1215 м) отмечается у с. Илеморова. К северу, северо-востоку и востоку мощность значительно сокращается и на южном склоне Уйбатского отрога (г. Кирба) не превышает 270 м, а у с. Шумеры (правый берег р. Енисея) уменьшается до 180 м. Западный борт Аскизско-Таштыпского прогиба



не удастся наметить. Принимая во внимание характер изменения мощности, можно полагать, что в живетское время в погружение, помимо рассматриваемого прогиба, были вовлечены и соседние с ним районы восточного

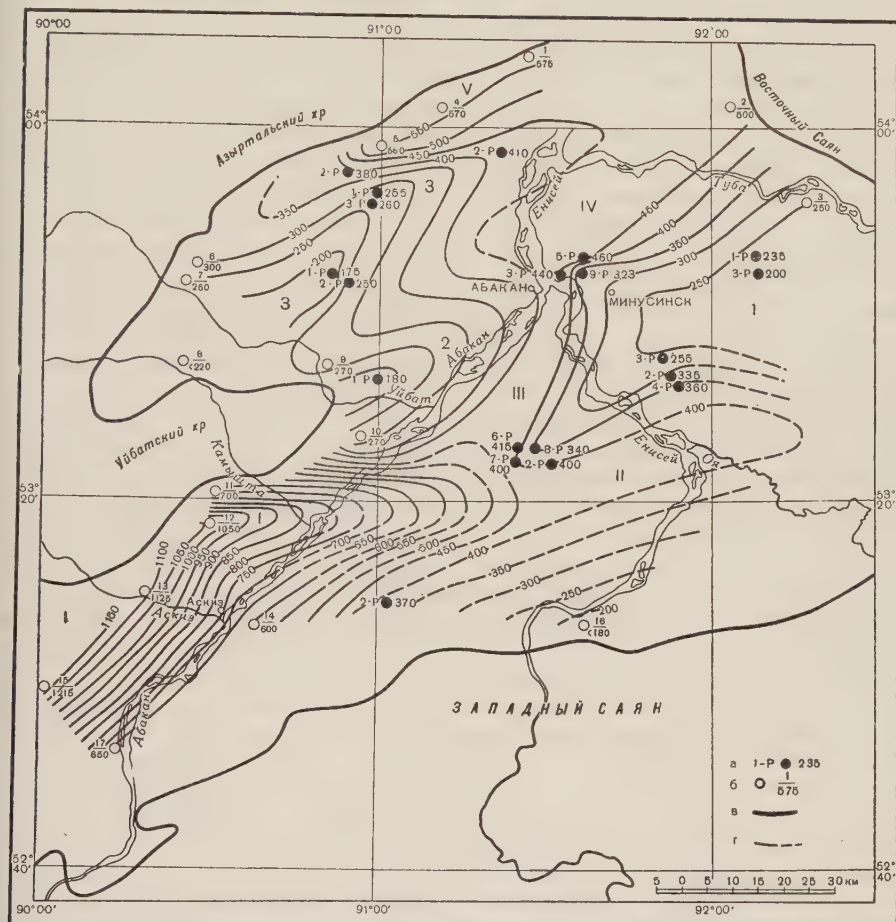


Рис. 1. Южно-Минусинская котловина. Схематическая карта равных мощностей для отложений аскизской ( $D_2gvas$ ), илеморовской ( $D_2gvil$ ) и сейской ( $D_2gvbs$ ) свит. а — роторная кважина, ее номер и мощность отложений (м); б — геологический разрез, его номер, мощность отложений (м). Разрезы: 1 — по р. Енисей, 2 — р. Джирим, 3 — г. Убрус; 4 — р. Толчая, 5 — р. Биджа, 6 — Чайзы-Конза; 7 — ст. Уйбат, 8 — р. Камышта, 9 — оз. Артуль, 10 — г. Кирба, 11 — М. Сыр, 12 — Б. Сыр, 13 — р. Аскиз, 14 — Бсл. Уты, 15 — Илеморово, 16 — Шукеры, 17 — Игерь-Куль; зоны прогибов: I — Аскизско-Таштыпская, II — Дубенская, III — Калягинская, IV — Черногорско-Тубинская, V — Кутеньбулукская; зоны поднятий: 1 — Тагарская, 2 — Уйбатская, 3 — Ярымкайско-Биджинская

склона Кузнецкого Ала-Тау. Однако преобладание в разрезе аскизской и илеморовской свит песчаников свидетельствует о сравнительной близости на западе береговой линии. Утинско-Бейская и Аскизская положительные структуры, ориентированные поперечно по отношению к Аскизско-Таштыпскому прогибу, не нашли отражения на рассматриваемой карте. По-видимому, эти поднятия являются более молодыми структурными элементами, возникшими уже в послезиветское время. На широте  $53^{\circ}20'$  Аскизско-Таштыпский прогиб изменяет свое северо-восточное простирание на широтное, расчлениваясь при этом на два самостоятельных прогиба. На участке расчленения амплитуда прогиба не превышает 400 м (скважина № 7-Р Алтайская разведывательная площадь).

Восточно-северо-восточным продолжением Аскизско-Таштыпского прогиба является Дубенская зона, оконтуренная изопакитой 400 м.

Северо-северо-восточным продолжением Аскизско-Таштыпского прогиба является Калягинская зона погружения, сливающаяся на севере с обширным Черногорско-Тубинским прогибом. Дубенскому и Калягинскому прогибам в современной структуре котловины соответствуют одноименные мульды приблизительно таких же очертаний, выполненные девонскими, нижнекаменноугольными и верхнепалеозойскими отложениями.

Крупные положительные структуры района, Тагарская и Уйбатская, расположенные в центральной части котловины, охарактеризованы относительно пониженными значениями мощности. Тагарское поднятие оконтурено изопакитой 250 м. Минимальная мощность (200 м) отмечена в скважине № 3-Р (Северо-Тагарская разведочная площадь). К югу и юго-востоку от скважины № 3-Р следует ожидать еще меньшую мощность. Быстрянское и Алтайское локальные поднятия, установленные в современной структуре и не получившие отражения на рассматриваемой карте, осложняют западное погружение Тагарского поднятия. По-видимому, эти локальные поднятия, не нашедшие отражения в живетском структурном плане, образовались позднее, в конце палеозоя — начале мезозоя.

Северо-восточному погружению Уйбатского отрога на рассматриваемой карте соответствует структурный нос. Минимальная мощность (180 м) отмечается в разведочной скважине Уйбатская; структурная зона погружается в северо-восточном направлении и прослеживается вплоть до Быстрянской разведочной площади, где мощность увеличивается до 400—450 м. Уйбатская зона поднятия, существовавшая еще в живетское время, в современной структуре выражается в виде перегиба между Калягинской и Черногорской мульдами, наличие которого подтверждено сейсмо- и электроразведкой.

Уйбатское и Тагарское поднятия, разделенные узким Калягинским прогибом, в доживетский период девонской истории представляли, по-видимому, единую структурную зону, унаследовавшую широтное простирание одной из виргаций каледонской складчатой структуры Кузнецкого Ала-Тау.

Непосредственно к северу от Уйбатского отрога в живетской структуре котловины достаточно отчетливо прослеживается Ярымско-Биджинская зона поднятия, вытянутая в северо-восточном направлении. Согласно рассматриваемой карте, это поднятие испытывает погружение с юго-запада на северо-восток. Минимальная мощность (175 м) отмечена в скважине № 1-Р на Абакансолзаводской площади; на Карасукской площади (скважина № 1-Р и 3-Р) мощность увеличивается до 260 м и, наконец, на Биджинской площади достигает 410 м (скважина № 2-Р). Образование локальных поднятий (Ярымкайское, Абакансолзаводское, Карасукское и Биджинское), осложняющих современную структуру Ярымско-Биджинской зоны и не отразившихся в живетской структуре последней, следует относить к концу палеозоя или даже к мезозою.

Между Ярымкайско-Биджинской и Уйбатской зонами поднятий расположен Черногорский прогиб, которому в современной структуре соответствует одноименная мульда. Этот прогиб в живетское время представлял собой часть обширной Черногорско-Тубинской зоны с максимальным прогибанием в северо-восточной части.

К северо-западу от Ярымкайско-Биджинской структурной зоны отмечается значительное увеличение мощности отложений аскизской, илеморовской и бейской свит. По направлению на север от скважины № 1-Р (Карасукская площадь), примерно на расстоянии 8 км, мощность указанных отложений увеличивается с 260 до 560 м. Максимальные мощности (свыше 500 м) отмечаются в полосе, примыкающей непосредственно к северо-западному борту котловины. Прогиб живетского времени, отмечаемый на карте увеличенными мощностями, в современной структуре с северо-запада ограничивается Азыртальским разломом. По этому разлому угленосные верхнепалеозойские отложения Кутень-Булукской мульды приведены в соприкос-

овение с нижнепалеозойским комплексом пород складчатого обрамления. По-видимому, в рассматриваемый период времени на крайнем северо-западе котловины происходило интенсивное прогибание, охватившее даже смежные районы восточного склона Кузнецкого Ала-Тау. Позднее, в конце палеозоя или даже в начале мезозоя, северо-западная часть описываемого прогиба в связи с образованием Азыртальского надвига была уничтожена.

Таким образом, из приведенного описания особенностей тектонического строения Южно-Минусинской котловины для конца среднего девона можно делать следующие выводы:

1. Основные элементы современной структуры Южно-Минусинской котловины были заложены еще в доживетское время.

2. Образование локальных поднятий типа Быстрянского, Абаканско-Заводского, Карасукского и некоторых других, осложняющих крупные структурные зоны, происходило позднее, в послеливнетский период истории, скорее всего в верхнем палеозое.

3. Следует обратить внимание на возможность нахождения запечатанных залежей нефти и газа на далеких крыльях Тагарского и Уйбатского поднятий, обращенных в сторону Калягинского прогиба, в связи со значительным изменением мощности рассматриваемого комплекса отложений. Перспективность указанного района значительно повышается, если учесть, что нефть и газ были уже получены на Быстрянской и Алтайской локальных поднятиях, осложняющих западное погружение крупной Тагарской структурной зоны.

Всесоюзный научно-исследовательский  
геологический институт

Поступило  
26 V 1958



М. М. ЧАРЫГИН и Ю. М. ВАСИЛЬЕВ

НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО СТРАТИГРАФИИ ПАЛЕОГЕНА  
ПОЛУОСТРОВА БУЗАЧИ

(Представлено академиком С. И. Мироновым 26 IV 1958)

За последние пять лет на полуострове Бузачи было пробурено значительное число скважин, большая часть которых частично или полностью вскрыла отложения палеогена. Обработка керна и изучение микрофаунистических остатков показали, что в описываемом районе присутствуют осадки палеоцена, эоцена и олигоцена. При этом толща эоцена расчленяется более подробно, и в ней может быть выделено несколько стратиграфических горизонтов с характерными комплексами фораминифер\*.

В юго-восточной части полуострова Бузачи между бывшим заливом Кайдак и сором Каракичу, выше фаунистически охарактеризованных отложений датского яруса, выделяется 10—12-метровая пачка зеленовато-серых и красновато-бурых песчанистых мергелей. Эта пачка отличается как от подстилающих ее светлых, очень плотных мергелей и известняков датского яруса, так и от кроющих ее белых мергелей эоцена.

Эта пачка мергелей отличается от ниже- и вышележащих пород не только своим литологическим обликом, но и своеобразным комплексом микрофауны. В отличие от осадков датского яруса, для которых характерны *Gyrogonia caucasica* Subb., *Globorotalia membranacea* (Ehrenb.), *Bolivina* sp. *carinatus* (d'Orb.), в описываемой пачке присутствуют *Globigerina subsphaerica* Subb., *Globigerinella voluta* (White), *Bulimina paleocenica* Brotzer и другие типичные для палеоцена фораминиферы (2).

Отложения палеоцена постепенно, без резкого изменения петрографического состава переходят в отложения нижнего эоцена, которые представлены светло-серыми с зеленоватым оттенком плотными мергелями. В мергелях встречаются прослойки и линзы зеленовато-серой жирной глины. Из этой толщи определены *Globorotalia velascoensis* (Cushman), *G. pentacamerata* Subbotina, *Cibicides midwayensis* (Plummer), *Globigerina triloculoides* Plummer, *G. pseudobulloides* Plummer, *Eponides prumpyi* Nuttall и др.

На этом основании описываемый горизонт может сопоставляться с зоной *Globorotalia velascoensis* Северного Кавказа (2) и с гвимровской свитой Мангышлака (1), которые, как известно, относятся к нижнему эоцену.

Мощность нижнего эоцена 5—16 м.

Выше залегает пачка светло-серых и белых мергелей с включениями кристаллического и порошкообразного пирита. Здесь распространены *Globorotalia crassaformis* (Galloway et Wissler), *G. triloculoides* Plummer, *G. pseudobulloides* Plummer, *Cibicides midwayensis* (Plummer), *C. ungerianus* (d'Orb.), *Eponides trumpyi* Nuttall, *Anomalina affinis* (Hantken), *An. acuta* Plummer, *Globigerinella micra* (Cole), *Pullenia quinqueloba* (Reuss).

Эта пачка по комплексу встречающихся в ней фораминифер может быть сопоставлена с зоной *Globorotalia crassaformis* Северного Кавказа (2) и с нижней

\* Определения фораминифер выполнены в лаборатории Аэрогеологической экспедиции № 10 Всесоюзного аэрогеологического треста И. А. Бертельс-Успенской.

белой свитой Мангышлака <sup>(1)</sup>, возраст которых определяется как средне-оценовый.

Мощность среднего эоцена 15—32 м.

Отложения нижнего и среднего эоцена широко распространены, они имеются как в южной, так и в восточной частях полуострова Бузачи.

Наиболее характерным горизонтом палеогена на Бузачах является пачка ветло-коричневых («кофейных») опоковидных глин и мергелей с обильными рыбными остатками. Эта пачка, получившая название рыбной свиты, может служить хорошим маркирующим горизонтом. Опоковидные глины и мергели слагают описываемую толщу в виде тончайших прослоек, отчего вся пачка пород является тонкослоистой. Описываемая толща богата рыбными остатками: здесь встречаются отпечатки плавников, чешуя рыб, окаменевшие позвонки и зубы. Последние принадлежат акулам из родов *Lamna*, *Odontaspis*, *Otodus* и др.

Что касается возраста описываемых отложений, то они на основании находок *Globigerina bulloides* d'Orb, *Globigerina micra* (Cole), *Uvigerina costellata* Mогosowa должны быть отнесены к верхнему эоцену и сопоставлены с зоной планктонных фораминифер Северного Кавказа <sup>(2)</sup> и с рыбной свитой Мангышлака <sup>(1)</sup>.

Мощность рыбной свиты верхнего эоцена колеблется от 30 до 55 м.

Заканчивается разрез верхнего эоцена пачкой светло-серых и желтовато-белых плотных мергелей. Местами в мергелях по плоскостям напластования встречаются примазки зеленовато-серых пластичных глин, местами отмечаются включения углистого вещества и пирита. Эта пачка мергелей также относится к верхнему эоцену, поскольку в ней содержатся *Globigerinoides conglobatus* (H. B. Brady), *Bolivina antegressa* Subbotina, *Uvigerina jacksonensis* Cushman, *Cibicides pygmeus* (Hantken), *Cristellaria limbosa* (Reuss), *Siphonodosaria spinescens* (Reuss), *S. annulifera* (Cushman et Bermudz), *Nodosaria bacillum* Defrance, *Dentalina consobrina* d'Orb. и др. Она сопоставляется с зоной *Globigerinoides conglobatus* Северного Кавказа <sup>(2)</sup> и с верхней белой (адаевской) свитой Мангышлака <sup>(1)</sup>.

Мощность верхней белой свиты верхнего эоцена 10—35 м.

В восточной части полуострова Бузачи описанные породы перекрываются мощной пачкой глин. Глины зеленовато-серые, темно-серые, коричневые, плотные, тонколистоватые и мелкооскольчатые при высыхании. Пласты плотных глин чередуются с пластами пластичных или песчаных глин. Глины сильно загипсованы, в них встречаются пиритовые конкреции.

Фаунистические остатки в глинах встречаются редко. Из них определены *Marginulina böhmi* (Reuss), *Bulimina sculptilis* Cushman и *Planulina costata* (Hantken), позволяющие относить эту толщу к олигоцену.

Мощность олигоцена резко варьирует от 0 до 80 м.

Таким образом палеогеновые отложения на Бузачах могут быть расчленены на ряд горизонтов, сопоставление которых с аналогичными горизонтами других районов показывает их большое сходство с палеогеном Северного Кавказа, Мангышлака и Южной Эмбы. Расчленение палеогена полуострова Бузачи позволяет вести здесь геологическое картирование и выделять брахиантиклинальные структуры, благоприятные для поисков нефти и природного газа.

Московский нефтяной институт  
им. И. М. Губкина

Поступило  
21 IV 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Ф. Кузнецова, ДАН, 82, № 1 (1952). <sup>2</sup> Н. Н. Субботина, Микрофауна нефтяных месторождений Кавказа, Эмбы и Средней Азии, 1947.

В. Н. ШИЛОВ и О. К. КАЛИШЕВИЧ

## К ВОПРОСУ ОБ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ ПОРОД СПИЛИТО-КЕРАТОФИРОВОЙ ФОРМАЦИИ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 26 V 1958)

Одной из наиболее характерных формаций типичных геосинклинальных областей является спилито-кератофировая (зеленокаменная) формация. Формирование пород которой относится к начальному циклу развития геосинклинали. Пространственные парагенетические связи этой формации с другими родственными формациями на материале многих районов мира подробно рассмотрены Н. С. Шатским<sup>(2)</sup>.

По современным представлениям<sup>(1)</sup>, спилито-кератофировые формации являются комплексами пород, различных по кислотности, но образовавшихся в течение одного длительного вулканического цикла в подводных условиях. Именно этими условиями, а не первоначальным составом лав обусловлены все особенности минералогического и химического состава пород этих формаций, отличающие их от пород нормального известково-щелочного ряда.

Палеогеографическая обстановка, существовавшая на территории Сахалина в третичном периоде, способствовала неоднократному образованию пород спилито-кератофировой формации. В частности, особо благоприятные условия для этого существовали в раннем и среднем миоцене, когда на значительной части острова интенсивно проявлялась вулканическая деятельность и происходило накопление мощных вулканогенных толщ<sup>(3)</sup>. В связи со сравнительно мелководным характером существовавших в то время морских бассейнов и ростом вулканических построек центрального типа подводные излияния лав вскоре сменялись надводными (субаэральными) и вместе с этим исчезали условия, благоприятные для образования пород спилито-кератофировой формации.

Проявление вулканической деятельности в морских условиях, т. е. в обстановке, принимаемой за благоприятную для образования пород спилито-кератофировой формации, имели место на Сахалине и в поздненеогеновую эпоху. Пространственно они были приурочены к территории так называемого Ламанонского массива, расположенного в северо-западной части южной половины острова. Хорошие выходы продуктов подводных излияний этого возраста можно наблюдать во многих местах массива, и в частности у устья р. Вязовки, на северной оконечности м. Ламанон и на м. Старицкого.

На берегу моря, в 200—300 м южнее устья р. Вязовки, в песчаниках, непосредственно подстилающих подушечные базальтовые лавы, собрана многочисленная фауна, представленная *Tellina lutea* Gray, *Liocyma fluctuosa* (Gould.), *Mya* (*Mya*) *arenaria* L., *Natica* (*Tectonatica*) *clausa* Brod. et Sow., *Liocyma furtiva* Yok., *Cardita pacifera* Yok., *Laevicardium* (*Cerastoderma*) *shinjiense* Yok., *Neptunea* sp., *Buccinum* sp., *Ancistrolepis* (*Clinopegma*) sp., *Natica* sp., *Glycymeris* sp.\*

Большая часть подушек в лавах имеет в длину 1,0—1,2 м и в ширину 0,4—0,5 м. Длинные оси их ориентированы обычно в меридиональ-

\* Определение здесь и ниже — Т. Г. Калишевич.



ом направлении и нередко наклонены под небольшими углами к горизонту. Отдельные подушки соприкасаются между собой стекловатыми корочками, причем многочисленные обломки последних, сцементированные кальцитом, заполняют промежутки между соседними подушками. Выше форма подушек становится более изометричной (почти шаровой), а размер их сокращается до 0,5 м. Вместе с этим уменьшается относительное количество шаров в общей массе породы и соответственно количество цементирующих их обломков стекловатых базальтов и кальцита. Вследствие этого отдельные шары уже не соприкасаются друг с другом.

Такой же характер имеют первоначально вулканогенные отложения и в 200—300 м севернее устья р. Вязовки, но выше они сменяются обычными подушечными лавами. Последние выходят и у уреза воды непосредственно на северной оконечности м. Ламанон. Здесь же в подстилающих их песчаниках присутствуют *Liocyma fluctuosa* (Gould.), *Cardium* sp., *Mytilus* sp. ind., *Mya* sp. ind. и *Balanus* sp.

Прослои шаровых лав встречаются, кроме того, и на м. Старицкого\*. В залегающих между ними нормально-осадочных отложениях обнаружены: *Pecten* (*Patinopecten*) *takahashii* Yok., *Laevicardium* (*Cerastoderma*) *californiense* Desh., *L.* (*Cerastoderma*) sp., *Liocyma fluctuosa* (Gould.), *Macoma optiva* (Yok.), *Mya* (*Mya*) *arenaria* L., *M.* (*Mya*) *arenaria* L. cf. var. *runcata* L., *Buccinum* sp. и *Natica* sp.

Состав фаунистических остатков, собранных во всех указанных пунктах, позволяет отнести содержащие их нормально-осадочные отложения, а за ними и вулканогенные образования, к различным горизонтам маруямской свиты. Самые древние из них относятся к верхнему миоцену и выходят к югу от устья р. Вязовки.

Более молодой — раннеплиоценовый возраст — имеют вулканогенные образования у северной оконечности м. Ламанон и на м. Старицкого. Если недавно одним из нас (4), вопреки представлениям предыдущих исследователей, начало вулканической деятельности на Ламанонском массиве было понижено с позднего плиоцена на ранний, то дополнительные боры фауны позволяют понизить его еще более — до позднего миоцена. Анализ фа-

\* Есть некоторые основания предполагать, что образование шаровых лав здесь и в некоторых других местах связано с внедрением лав во влажные придонные осадки.

Таблица 1

Содержание щелочей и кремнекислоты в некоторых основных вулканических породах Ламанонского массива

Компоненты	Породы подводных излияний										Обычные породы					
	1-я подушка		2-я подушка		3-я подушка		4-я подушка		5-я подушка		№ в 220 —	№ 138	№ 149 е —	№ 156	№ 170 д —	среднее из 6 анализов
	край, № 9476	центр, № 947а	край, № 954а	центр, № 864	край, № 958г	среди-на, № 958ж	центр, № 958к	среди-на, № 958е	край, № 958и	среди-на, № 958д						
Na <sub>2</sub> O, %	2,50	2,30	2,14	2,00	2,21	2,38	2,34	2,22	2,39	2,48	2,13	2,68	2,49	2,67	1,98	2,49
K <sub>2</sub> O, %	0,52	0,56	0,69	0,63	0,67	0,53	0,30	0,79	0,87	0,56	0,51	0,63	0,95	1,23	1,41	0,95
Сумма щелочей, %	3,02	2,86	2,83	2,63	2,88	2,91	2,68	3,13	3,09	2,94	2,64	3,66	3,44	3,90	3,39	3,44
SiO <sub>2</sub> , %												49,80	50,01	50,93	51,14	51,86
												49,20	50,93	51,14	51,86	50,57

Не определялось

уны позволяет не только уточнить} время проявления вулканической деятельности, но и выяснить обстановку, и в частности определить глубину бассейна, на дне которого происходили отдельные излияния. На основании анализа состава сообществ ископаемой фауны и литологического состава содержащих их пород Т. Г. Калишевич пришла к выводу о том, что подушечные и шаровые лавы в районе устья р. Вязовки и м. Старицкой изливались на глубине примерно 50—100 м в бассейне с нормальной солоностью и газообменом, тогда как аналогичные им породы с северной окоченности м. Ламанон — в зоне прилива — отлива, но не глубже 15—20 м.

Вследствие быстрого застывания подушечные и шаровые базальты характеризуются значительной стекловатостью и наличием микропорфировых структур. В различных частях подушек минералогический состав и структура основной массы различны. В краевых частях породы обладают витрофировой структурой и на 73—87% состоят из вулканического стекла ( $N$  1,572—1,575). В небольшом количестве (12—15%) в стекле присутствуют мелкие лейсты плагиоклаза и темноцветных минералов (1—6%), представленных преимущественно оливином и реже клинопироксеном. В средней и центральной частях подушек количество стекла сокращается до 50—58%, и структура переходит в гиалопилитовую. Количество же включений плагиоклаза увеличивается до 32—37%, а темноцветных минералов (почти исключительно псевдоморфоз по ним) — до 7—15%.

Плагиоклаз (№№ 67—71) отличается значительной свежестью, состав его практически не изменяется в различных частях подушек. Преобладающий среди темноцветных минералов оливин является по составу переходным от форстерита к хризолиту и в большинстве случаев замещен идиоморфным минералом или хлоритизирован. Также почти полностью хлоритизированным является и пироксен, по небольшим остаткам которого можно предполагать, что он близок к авгиту. Степень измененности темноцветных минералов и пород вообще наиболее велика в переходной части подушек и уменьшается по направлению к их центру. Однако наиболее свежий облик имеют породы в краевой (стекловатой) части подушек. Интересно, что, наряду с большей измененностью срединных частей подушек именно к ним приурочены участки с зачаточной вариолитовой структурой.

Итак, подводные условия образования рассматриваемых пород вызвали в них возникновение своеобразной текстуры и в некоторой степени сказались на особенностях их минералогического состава, однако они не привели к альбитизации плагиоклазов, столь характерной для пород спилито-кератофировой формации. Не только петрографические исследования, но и данные химического анализа (табл. 1) не обнаруживают в них повышенного содержания  $Na_2O$  по сравнению с одновозрастными им и одинаковыми по кислотности породами обычного происхождения. Конечно, быстрое возникновение стекловатой корки <sup>(5)</sup> не может служить объяснением отсутствия альбитизации <sup>(1)</sup>. Последнее, по-видимому, можно связывать с образованием вокруг лав газовой оболочки, препятствующей диффузии ионов. Образование этой оболочки в морской воде, по данным Г. Бескова <sup>(6)</sup>, возможно лишь на глубинах менее 100 м. Так или иначе, но изучение вулканогенных формаций Сахалина дает основание полагать, что для образования пород спилито-кератофировой формации недостаточно самого по себе излияния лав в подводных условиях, для этого необходимы еще соответствующие глубины бассейна, на дне которого происходят излияния, — по крайней мере превышающие 100 м.

Сахалинский комплексный  
научно-исследовательский институт  
Академии наук СССР

Поступило  
22 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Заварицкий, Тр. ИГН, в. 71, петрограф. сер., № 24 (1946).  
<sup>2</sup> Н. С. Шатский, Тр. совещ. по осадочным породам, в. 2 (1955). <sup>3</sup> В. Н. Шилов, ДАН, 114, № 4 (1957). <sup>4</sup> В. Н. Шилов, ДАН, 118, № 1 (1958). <sup>5</sup> H. D. Wey, J. S. Flett, Geol. Mag., 8, № 5, 202 (1911). <sup>6</sup> G. Beskow, Swer. Geol. Undersök., ser. C, № 350 (1929) (Arsb. 21 (1927)).

В. В. ЛОБАНОВА

## СУЛЬФОБОРИТ В СОЛЯНЫХ ПОРОДАХ ПРИКАСПИЙСКОЙ НИЗМЕННОСТИ И ЮЖНОГО ПРИУРАЛЬЯ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 23 V 1958)

Сульфоборит ( $\text{Mg}_6\text{B}_4\text{O}_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) относится к числу очень редких соляных минералов и в достаточной степени не изучен. В литературе указывается лишь одно место его нахождения — в соляных отложениях Вестергелы (Саксония). Там он найден в остатке от растворения карналлита с ангидритом, борацитом, кизеритом и целестином (<sup>1,2</sup>).

В течение последних лет (1956—1957 гг.) при изучении соляных пород в Прикаспийской низменности и Южном Приуралье нами обнаружен сульфоборит в гидрохимической толще Индера, Челкара и Жилинского месторождения. На Индере сульфоборит был встречен в восточной части отложения, на глубине от 53,45 до 55,0 м в каменной соли с большим содержанием гидроборацита. Именно в скоплениях гидроборацита находятся идиоморфные кристаллы сульфоборита, размером от 1 до 7 мм по длине.

Кристаллы хорошо развиты. Облик их — комбинация ромбической призмы 110 и дипирамиды 111. Кристаллы удлинены по вертикальной оси. Пирамидальные головки несколько притуплены гранями 001 (рис. 1).

Изучение оптических констант показало, что это двупреломный минерал с большим углом оптических осей. Показали преломления  $N_g = 1,552 \pm 0,002$ ,  $N_p = 1,527 \pm 0,002$ .

Удлинение отрицательное, погасание прямое. Оптические константы индерского сульфоборита несколько отличаются от приведенных в литературе (<sup>1-3</sup>), а именно: по литературным данным  $N_g = 1,544$ ;  $N_m = 1,540$ ;  $N_p = 1,527$ ;  $2V = -79^\circ$ . Индерский сульфоборит отличается более высоким значением  $N_g$ . Значения нижних показателей преломления практически совпадают. Ввиду несовпадения значения показателя  $N_g$  с известным в литературе, образец сульфоборита был передан на кафедру кристаллографии Ленинградского государственного университета для точного изучения оптических констант. Определения, выполненные З. Х. Хуржудян, подтвердили наши данные ( $N_g = 1,554 \pm 0,001$ ;  $N_m = 1,541 \pm 0,001$ ;  $N_p = 1,529 \pm 0,001$ ).

В шлифах видно, что в мелкозернистой гидроборацитовой массе и в галитовых участках находятся идиоморфные крупные кристаллы сульфоборита призматического облика с развитыми головками (рис. 2). В них содержится большое количество микровключений гидроборацита, галита и селлаита. Селлаит в виде тонких игл рассеян также по всей породе. В некоторых случаях количество микровключений настолько велико, что кристаллы сульфоборита имеют молочно-белый цвет (макроскопически). В шлифах можно видеть, что зерна гидроборацита буквально наполняют кристаллы сульфоборита.

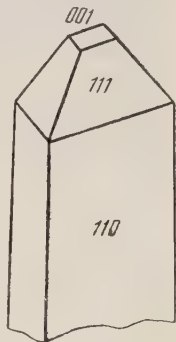


Рис. 1. Форма кристаллов сульфоборита. Индер, скважина № 1101, образец № 2



борита (рис. 3), причем никаких следов разъедания гидробората не отмечается. Гидроборат, а также селлаит и галит, видимо, захватывались механически при росте кристаллов сульфоборита, который является, следовательно, более поздней генерацией, чем заключенные в нем микровключения и, возможно, формировался в стадию раннего диагенеза. При изучении

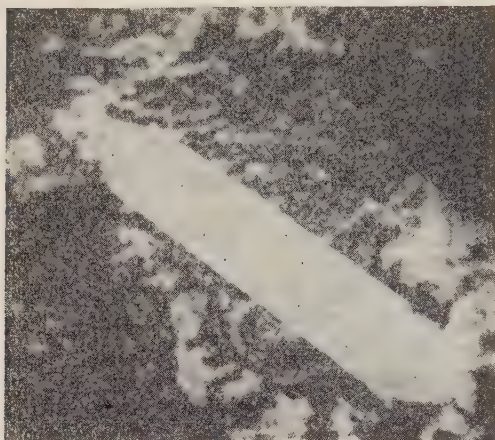


Рис. 2. Призматический кристалл сульфоборита в галите с гидроборитом. Индер, скважина № 1101, образец 2. Николи  $\pm 24 \times$

В 1957 г. нам был передан для изучения С. С. Сахно борат, определенный нами так же, как сульфоборит. Он встречен в каменной соли Жилинско-месторождения в скважине № 17, на глубине от 634,9 до 635,1 м и имеет совсем иной облик, чем сульфоборит, встреченный на Индере и Челкар

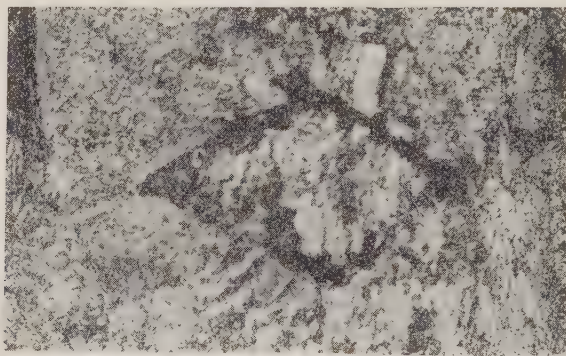


Рис. 3. Кристалл сульфоборита (C) с включениями гидробората. Основная масса — гидроборат. Индер, скважина № 1101, образец № 2. Николи  $\pm 24 \times$

Здесь он представлен в виде почти мономинеральной массы (имеется небольшая примесь ангидрита и галита). Внешне это мелкозернистая желтовато-серая порода, похожая на ангидрит. Изучение оптических свойств бората показало, что он двуосный, оптически положительный, с большим углом оптических осей. Показатели преломления:  $N_g = 1,553 \pm 0,002$ ,  $N_p = 1,527 \pm 0,002$ , — т. е. оптические его константы совершенно сходны с оптическими константами индерского сульфоборита.

В шлифе видно, что основная масса породы сложена изометричными зернами сульфоборита, плотно прилегающими друг к другу. Размер зерен около 0,1 мм, форма их слегка удлиненная, контуры зазубренные. Среди основной массы, сложенной сульфоборитом, находятся беспорядочно и редко расположенные агрегаты ангидрита лучистого и радиально-лучистого строения, причем кристаллы нередко носят следы разъедения.

Встречаются отдельные остаточные зерна ангидрита, сильно изъеденные и замещенные сульфоборитом, свидетельствующие о том, что сульфоборит развивался по ангидриту (рис. 4).

Химические анализы образцов боратов из Индерского и Жилианского месторождений подтвердили их принадлежность к сульфобориту.

Результаты химических анализов приводятся в табл. 1 и 2.

Если, исключив примеси, пересчитать анализы на теоретический состав чистых боратов, то получаются следующие результаты (табл. 2).

Рентгенограмма индерского сульфоборита (образец № 2, скважина № 1101, Индер 1) получена В. И. Апполоновым (петрографическая лаборатория) по методу порошка на рентгеновской установке РС-70К1. Диаметр камеры  $D_1 = 66,0$  мм. Диаметр столбика вещества  $d = 0,8$  мм. Рентгеновская трубка с Fe-антикатодом. Режим съемки 10 ма за 10 час. Анодное напряжение 35 кв.

Таким образом, установлено присутствие сульфоборита в соляных породах гидрохимической толщи Прикаспийской изменности (Индер, район оз. Челкар) Южного Приуралья (Жилианское месторождение). Во всех трех соляных месторождениях описанный нами сульфоборит приурочен к пластам каменной соли с примесью ангидрита. Следовательно, он может образовываться не только в условиях высококонцентрирован-



Рис. 4. Остаточный ангидрит (черное) в мелкозернистой массе сульфоборита. Жилианское месторождение, скважина № 17, глубина 635,0 м. Николи +. 40×. (Зерно ангидрита поставлено на погасание.)

Таблица 1

Химический состав, %			Результаты пересчета химического состава на минералогический		
	Индер *	Жилианское месторожд. **	Минерал	% содержания	
				Индер	Жилианское месторожд.
MgO	30,87	30,24	Сульфоборит	78,1	88,8
CaO	1,86	2,46	Гидроборацит	13,7	—
Na	0,22	3,08	Селлаит	7,7	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,24	15,39	Галит	0,6	5,2
SO <sub>3</sub>	19,69	22,58	Ангидрит	—	6,0
Cl	0,34	2,76			
F	4,70	—			
H <sub>2</sub> O	20,1	21,7 (прямое определение)			
	(по расчету)				
	Σ . . . 98,21				

\* Анализ выполнен А. И. Соколовой.

\*\* Анализ выполнен Е. Д. Ярушевич.

ных рассолов, из которых формируется карналлитовая порода, как это имело место в соляных породах Вестергельна, но и в условиях сравнительно невысокой концентрации, во всяком случае — далекой от эвтоники.

Таблица 2

	Индерский сульфобори- тит	Жилынский сульфобори- тит	Теорети- ческий со- став суль- фоборита
MgO, %	32,1	35,0	34,89
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	20,2	17,8	19,80
SO <sub>3</sub> , %	25,9	22,2	22,76
H <sub>2</sub> O, %	21,8	25,0	23,05

Следует отметить, что значение большего показателя преломления сульфоборита  $N_g$  приведено в литературе вероятно, не совсем точно, так как во всех трех случаях изученный нами сульфоборит из разных соляных месторождений имеет больший показатель преломления:  $N_g = 1,552 \pm 0,002$ . Все данные по изучению сульфоборитов до сих пор основывались на изучении образцов из Вестергельна и относятся к 1893—1902 гг.; более поздних работ

по сульфобориту неизвестно. Оптический знак его у нас во многих случаях получался положительный, что возможно вследствие большого угла оптических осей у этого минерала.

Таблица 3

$I$	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$	$I$	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$	$I$	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$	$I$	$\frac{d_\alpha}{n}$	$\frac{d_\beta}{n}$
1	10,64	9,64	2	5,09	4,61	2	(2,081)	1,887	2	1,441	1,306
1	9,41	8,53	2	(4,93)	4,47	10	2,050	(1,858)	2	1,417	1,285
1	8,41	7,63	1	4,67	4,23	1	2,018	1,829	1	1,411	1,279
1	7,39	6,70	4	4,40	(3,99)	2	1,985	1,799	2	1,395	1,264
1	6,67	6,05	1	4,24	3,84	1	(1,332)	1,253	2	1,070	0,9702
1	6,28	(5,70)	1	(4,06)	3,68	7	1,334	(1,236)	4	1,060	(0,9609)
1	5,77	5,23	4	3,93	(3,56)	1	(1,317)	1,221	2	1,053	0,9519
4	5,55	(5,03)	2	(3,84)	3,48	3	1,337	1,212	3 ш	1,047	(0,9 95)
3	3,66	(3,32)	1	(1,970)	1,785	1	1,321	1,197	2	1,042	0,9 46
1	3,57	3,23	2	1,935	1,754	2	1,307	1,185	1	1,038	0,9411
10	3,47	(3,14)	9	1,903	(1,725)	2	(1,295)	1,174	2	1,035	0,9383
2	(3,31)	3,00	3	1,886	1,709	2	1,283	1,163	3	1,027	(0,9306)
1	3,22	2,915	1	1,857	1,683	1	1,270	1,151	3	1,023	0,9277
8	3,13	(2,834)	2	1,834	1,663	1	1,263	1,145	3	1,015	(0,9202)
10	3,09	(2,801)	3	1,805	1,636	2	1,256	(1,138)	2	1,013	0,9185
7	2,973	(2,694)	3	(1,781)	1,614	3	1,239	(1,123)	1	1,010	0,9157
1	2,876	2,606	4	1,734	1,572	3	1,235	(1,119)	2	1,008	0,9135
4	2,812	2,518	4	(1,723)	1,561	4	1,222	(1,107)	2	1,003	0,9091
4	2,725	2,470	1	(1,705)	1,545	1	1,213	1,100	1	0,9996	0,9061
1	(2,670)	2,420	2	1,684	1,526	3	(1,207)	1,094	2	9,9941	0,9011
1	2,596	2,353	3	1,657	1,502	2	1,187	1,076	1	0,9921	0,8992
3	2,522	2,286	4	1,614	1,491	3	1,179	(1,069)			
2	2,492	2,259	7	1,614	(1,463)	2	(1,165)	1,056			
5	2,425	2,198	3	1,599	1,450	1	(1,157)	1,049			
2	(2,371)	2,149	1	1,585	1,437	2	1,146	1,033			
2	2,348	2,129	9	1,563	(1,417)	1	(1,133)	1,027			
2	2,311	2,095	8	1,544	(1,399)	3	1,121	(1,016)			
2	(2,256)	2,045	1	1,533	1,390	2	1,111	1,007			
2	2,234	2,025	2	(1,506)	1,365	6 ш	1,098	(0,9950)			
3	2,194	(1,939)	3	1,481	1,343	4 ш	1,085	0,9831			
4	2,156	(1,054)	4	1,464	(1,327)	2	1,078	0,9769			

Примечание.  $I$  — интенсивность линии по 10-балльной шкале (оценка визуальная);  $d_\alpha/n$  и  $d_\beta/n$  — межплоскостные расстояния. В скобках фиктивные значения; в сомнительных случаях и при наложении рефлексов, образованных  $\alpha$ - и  $\beta$ -лучами, скобки поставлены с одной стороны. Так как для рентгенограммы нельзя было получить мономинеральный материал, некоторые линии, из числа слабых, относятся к примесям (гидроборацит и селлаит)

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт галургии

Поступило  
7 III 1958

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Г. Бетехтин, Минералогия, 1950. <sup>2</sup> Дж. Д. Дэна, Э. С. Дэна и др. Система минералогии, 1953. <sup>3</sup> Е. Ларсен, Г. Берман, Определение прозрачных минералов под микроскопом, 1937.



О. А. ЧЕРНИКОВ

**ОБ ЭПИГЕНЕТИЧЕСКИХ НОВООБРАЗОВАНИЯХ ЭПИДОТА  
И ЦОИЗИТА В НИЖНЕКАМЕНЬКОУГОЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ  
ВОСТОЧНОГО СКЛОНА УРАЛА**

(Представлено академиком Н. М. Страховым 29 V 1958)

Вопросам вторичного минералообразования в настоящее время придается большое значение. Изучение данных процессов позволяет познать минералогические преобразования, происходящие в породах в течение длительного геологического времени, что имеет большое научное и практическое значение.

Изучая литологию угленосной толщи Восточного склона Урала с целью выявления благоприятных пород-коллекторов нефти в отложениях нижнего карбона, мы особое внимание уделяли исследованию эпигенетических процессов. Последние оказывают значительное влияние на структуру поровых пространств песчаников, обычно снижая коллекторские свойства пород.

Настоящая статья посвящена эпигенетическим новообразованиям эпидота и цоизита, которые наблюдались нами в песчано-алевритовых породах района р. Миасс (д. Б. Боландино). Обломочная часть характеризуемых пород состоит преимущественно из обломков полевых шпатов (60%). Полевые шпаты представлены сильно разрушенными плагиоклазами и редкими зернами ортоклаза.

Новообразования эпидота встречаются в исследуемых породах в двух разновидностях:

1) в виде мелких, хорошо ограненных призматических кристаллов размером 0,05—0,25 мм, обрастающих стенки пор; они иногда вытянуты по оси *b*; грани призмы пересекаются под углом 114°; плоскость оптических осей близка к (010) (рис. 1 А, Б);

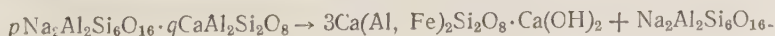
2) в виде неправильной формы агрегатов, повторяющих конфигурацию поровых пространств песчаников (рис. 1 В, Г).

Показатель преломления более 1,700; двупреломление высокого порядка с характерным пятнистым распределением радужных цветов.

Совместно с эпидотом присутствуют мелкие ромбоэдрические кристаллы цоизита с аномальной индигово-синей окраской; а также выделения аутигенного альбита неправильной формы.

В песчано-алевритовых породах угленосной толщи других районов (Каменска-Уральского, Сухого Лога) обломочная часть обеднена зернами полевого шпата (до 6—8%) и процессы аутигенного образования эпидота и цоизита не наблюдались.

Такая приуроченность аутигенных новообразований минералов группы эпидота неслучайна и дает нам право высказать предположение о возможном пути образования аутигенных эпидота и цоизита, которое протекает, по-видимому, аналогично эпидотизации полевцшпатовых пород. Этот процесс, по данным В. И. Вернадского и М. С. Курбатова (1), может быть выражен следующим соотношением:



При разрушении плагиоклазов анортитовая частица, как наименее устойчивая, превращается в эпидот с присоединением  $\text{Ca}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , албитовая же частица, как наиболее устойчивая, выделяется самостоятельно

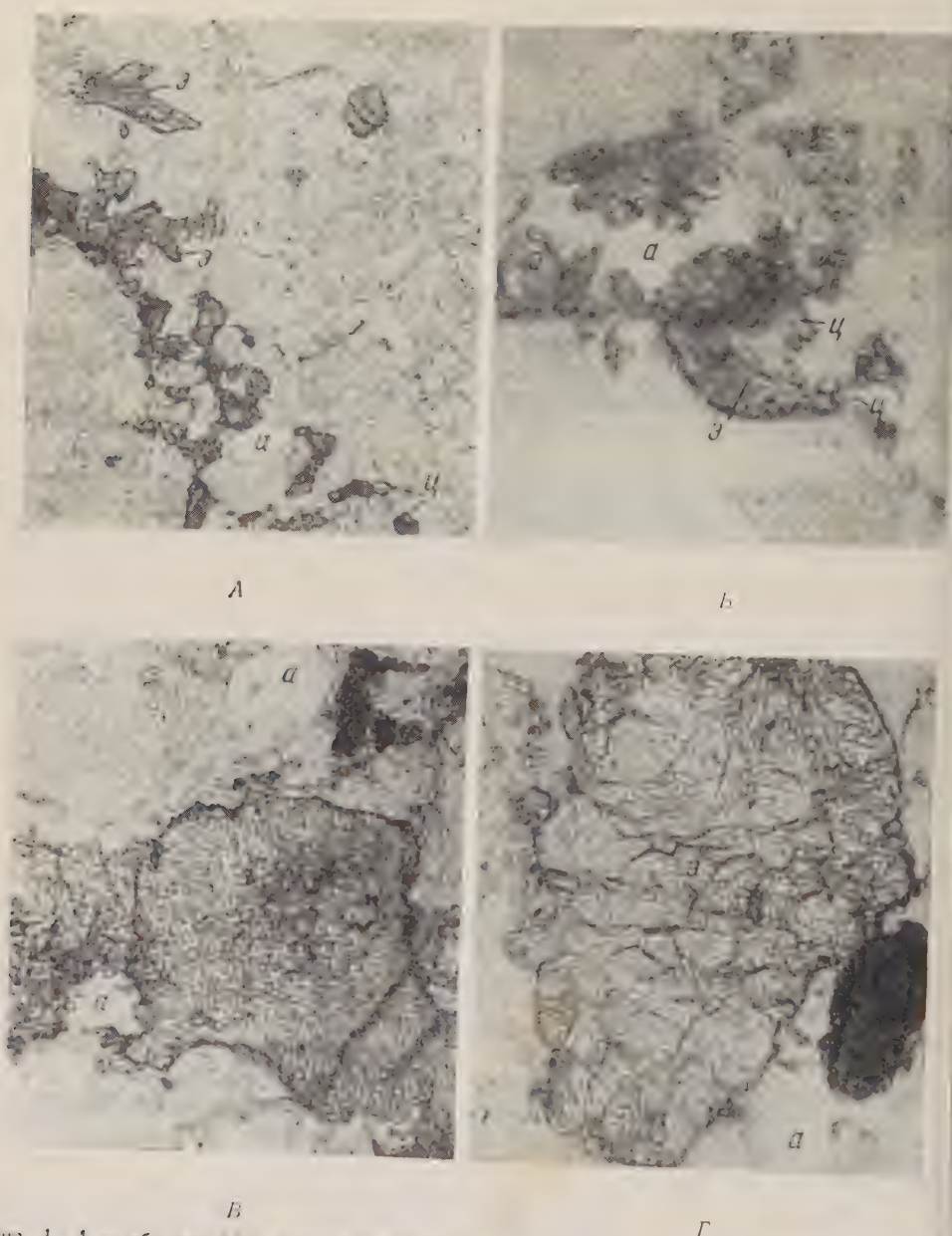


Рис. 1. А — образец 291, мелкие кристаллики эпидота и цоизита; Б — образец № 276, мелкие кристаллики эпидота и цоизита, обрастают поры, выполненные альбитом; В — образец № 279, новообразование эпидота неправильной формы, среди которого видны участки аутигенного альбита; Г — образец № 294, новообразование эпидота неправильной формы, выполняющее поровое пространство. Большое Боландино, песчаник  $\text{C}_1^h$ . Николи II 80  $\times$ . а — альбит, ц — цоизит, Э — эпидот

Таким образом, становится понятным совместное присутствие новообразований эпидота и аутигенного альбита, которое отмечалось и рядом предшествовавших исследователей.

Образование цоизита ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$ ) может быть объяснено дефицитом железа, которое было полностью израсходовано при образовании эпидота. Связывать образование минералов группы эпидота с постмагматическими гидротермальными процессами или процессами выветривания нам не представляется возможным, так как новообразования эпидота и цоизита наблюдались в нормальных неизменных осадочных породах, взятых как в обнажениях, так и с глубины 1500 м из отложений того же состава и возраста (район Булаево, северо-западное обрамление Казахстанского массива).

Все сказанное выше позволяет отнести новообразования эпидота и цоизита в исследуемых породах к стадии эпигенеза. Образование их связано с минералогическим составом обломочной части песчано-алевритовых пород, которая представлена преимущественно плагиоклазами.

Институт нефти  
Академии наук СССР

Поступило  
27 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. И. Вернадский, С. М. Курбатов, Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги, Л.—М., 1937. <sup>2</sup> А. Г. Коссовская, В. Д. Шутов, ДАН, 108, № 1 (1956).





З. А. АНТОНОВА

# К ВОПРОСУ ОБ ЭВОЛЮЦИИ НЕКОТОРЫХ ПРЕДСТАВИТЕЛЕЙ ОФТАЛЬМИДИИД НА ПРИМЕРЕ РАЗВИТИЯ ИХ В ЮРСКОЕ ВРЕМЯ В БАССЕЙНЕ р. ЛАБЫ

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 31 V 1958)

В основу наших исследований положен анализ изменения во времени родов офthalmидиум, спирофthalmидиум и палеомилиолина. Приуроченность отдельных видов этих родов к различным стратиграфическим горизонтам, наряду с установлением постепенного изменения их морфологических признаков, позволили прийти к некоторым выводам относительно направления их развития в юрское время от плинсбаха до оксфорд-кимериджа.

Таблица 1

Возраст	Плинсбах (?) — н. тоар	В. тоар	Н. аален	В. аален н. байос	В. байос	В. байос бат	Келловей	Оксфорд — кимеридж
<i>Ophthalmidium orbiculare</i> Burbach	—	—						
<i>O. lateseptatum</i> (Burbach)	—	—						
<i>Spirophthalmidium concentricum</i> (Terquem et Berthelin)	—	—						
<i>S. mamontovae</i> sp. nov.			—					
<i>S. infraoolithica</i> (Terquem)				—	—			
<i>S. caucasicum</i> Antonova				—	—	—		
<i>S. clarum</i> Antonova				—	—	—		
<i>S. areniforme</i> H. Bykova				—	—	—		
<i>S. inflatum</i> sp. nov.							—	—
<i>Palaeomiliolina occulta</i> (Antonova)					—	—		
<i>S. micra</i> sp. nov.					—	—		
<i>S. costata</i> sp. nov.							—	
<i>S. (?) carinata</i> (Kübler et Zwingli)								—

Примечание. а — 1—3 экз. (единично), б — 4—10 экз. (редко), в — 11—20 экз. (бычно), г — 21—50 экз. (часто, обильно).

Стратиграфическое распределение и количественные соотношения отдельных видов приводятся в табл. 1, из которой следует, что в наиболее древних (из исследуемых) осадках плинсбахского — домерского ярусов были найдены представители рода офthalmидиум (2 вида) и единичные спирофthalmидиум (1 вид). Последние получают широкое развитие в осадках аалена (2 вида) и главным образом в отложениях байосского яруса (4 вида). В верх-

ней части верхнего байоса начинают развиваться формы, отнесенные нами к роду «палеомилиолина» (4 вида).

Приведенные выше данные позволили нам выделить в пределах исследуемой части разреза юрских отложений три наиболее устойчивые группы видов, по которым соответственно могут быть определены три рода: офталмидиум, спирофталмидиум и палеомилиолина. Время расцвета каждого из этих родов различно. Род офталмидиум наиболее широкого расцвета достигает в нижней юре, род спирофталмидиум — в средней юре и род палеомилиолина — в верхней юре.

Первые указания на существенные морфологические отличия подобных форм от известного рода спирофталмидиум имеются в работе Е. В. Быковой<sup>(3)</sup>, которой при описании раковин спирофталмидиум из верхней юры Самарской Луки отмечаются виды, имеющие примитивно-клубкообразное строение. Впервые на возможность самостоятельного существования рода палеомилиолина было указано А. К. Богдановичем. Наши исследования юрских офталмидид лишь подтверждают сделанное А. К. Богдановичем заключение о целесообразности выделения рода *Palaeomiliolina* Bogdanowicz<sup>(2)</sup>. Появление этого рода является, вероятно, результатом развития офталмидид в процессе образования наиболее устойчивых форм путем их усложнения в постоянно изменяющихся условиях.

Анализ эволюции морфологического строения трех исследуемых родов (офталмидиум, спирофталмидиум и палеомилиолина) показал, что основными морфологическими признаками раковин названных родов являются характер навивания, форма и длина камер, характер соединения оборотов спирали и контур раковины. К числу второстепенных признаков могут быть отнесены размер раковины, число камер и оборотов спирали, степень инволютности (в каждом отдельном случае при рассмотрении эволютных и инволютных форм), характер швов, форма периферического края и степень орнаментации раковины. Главным родовым признаком, изменение которого влечет за собой изменение и усложнение всех других особенностей раковин, является, по-видимому, признак расположения камер. Очевидно, развитие протекало в направлении изменения характера расположения камер от спирально-плоскостного к примитивно-клубкообразному. Соответственно с этим совершался переход от наиболее примитивных нижнеюрских эволютных форм, с камерами, расположенными рыхло в одной плоскости (плинбахские и нижнетюарские офталмидиумы), к более высокоорганизованным полуинволютным верхнеюрским формам, с компактными расположением камер в плоскостях, пересекающихся под различными непостоянными углами (келловейские и оксфорд-кимериджские палеомилиолины). Краткая характеристика исследуемых родов приводится ниже.

Род *Ophthalmidium* Kübler et Zwingli<sup>(8)</sup> (см. табл. 2) представлен раковинами со спирально-плоскостным расположением камер. Камеры имеют форму очень тонких нитевидных трубок, незначительно расширенных у основания. Длина камер широко варьирует от 2,5 до 0,5 оборотов спирали и менее. Последнее, вероятно, зависит от экологических условий, при которых создавались те или иные устойчивые формы. Характер соединения оборотов спирали эволютный, шовные линии отсутствуют, обороты спирали соединяются при помощи пластинок раковинного вещества. Контур раковины округлый, реже широкоовальный. Стенка, по существу, отсутствует, ее заменяют известковые пластинки раковинного вещества, которые соединяют полости камер. Устье — округлое отверстие, расположенное на конце последней камеры.


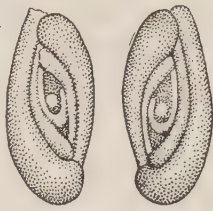
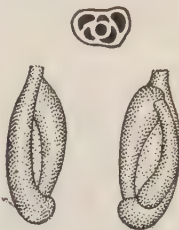
В близкой связи с офталмидиум стоит род *Spirophthalmidium* Cushman (см. табл. 2). Раковины этого рода отличаются прежде всего тем, что длина камер, следующих за двумя начальными (шаровидной и трубчатой), не варьирует, как у офталмидиум, а всегда равна половине оборота спирали.

В качестве переходного вида, вероятно генетически связанного с *Spirophthalmidium concentricum* (Terquem et Berthelin), можно указать на



вид *Ophthalmidium lateseptatum* (Burbach). Проведенный нами анализ основных морфологических признаков раковин этого вида показал, что он может быть признан последним звеном в цепи офтальмидиум — спирофтальмидиум, благодаря явной тенденции к приобретению таких характер-

Таблица 2

	<i>Ophthalmidium</i> Kübler et Zwingli (1870)	<i>Spirophthalmidium</i> Cushman (1927)	<i>Palaeomiliolina</i> Bogdanowicz (1952)
			
	<i>O. orbiculare</i> Burbach	<i>S. concentricum</i> (Terquem et Berthelin)	<i>P. occulta</i> (Antonova)
Характер навивания камер	Спирально-плоскостной	Спирально-плоскостной, иногда с тенденцией к сигмоилиновому	Примитивно-клубкообразный, иногда с последующим сигмоилиновым
Форма камер	Очень тонкие нитевидные трубки, незначительно расширенные у основания	Тонкие, трубкообразные, расширенные в средней части и суженные к устьевому концу или почти равного на всем протяжении диаметра	Та же, что у <i>Spirophthalmidium</i> , иногда с треугольным сечением ( <i>P. costata</i> sp. nov.)
Длина камер	Обычно более одного оборота спирали, реже пол-оборота	Пол-оборота спирали	Пол-оборота спирали
Характер соединения оборотов спирали	Эволютный. Шовные линии отсутствуют, обороты соединяются при помощи пластинок раковинного вещества	Эволютный. Иногда полуинволютный. Шовные линии двуконтурные за счет надвига «крыловидных» выростов боковых стенок	Полуинволютный, компактный. Шовные линии углубленные
Контур раковины	Округлый; оваловый	Овальный; удлинено-овальный	Такой же как у <i>Spirophthalmidium</i>

ных признаков рода спирофтальмидиум, как две камеры в обороте и удлиненноовальные очертания раковины. Следующим этапом в развитии сем. офтальмидиид, вероятно, было возникновение форм с резко изменившимся характером навивания камер от спирально-плоскостного к примитивно-клубкообразному, т. е. появление рода палеомилиолина.

Род *Palaeomiliolina* Bogdanowicz<sup>(2)</sup> (см. табл. 2) имеет раковину, состоящую из начальной шаровидной камеры, второй трубчатой камеры и следующих за ними 3—6 вытянутых трубкообразных камер длиной в половину оборота. Расположены камеры клубкообразно в плоскостях, пересекающихся под непостоянными углами. Септальные швы углубленные. Устье простое, без зуба. Стенка известковая непрободенная, обычно тонкая.

Род палеомилиолина весьма близок к роду спирофтальмидиум по форме и длине камер, строению устья и характеру стенок раковины. В то же время он существенно отличается от последнего как по характеру навивания камер (спирально-плоскостному у спирофтальмидиум и примитивно-клуб-

кообразному у палеомилиолина), так и по форме боковых сторон раковин (симметричной у спирофталмидиум и несимметричной у палеомилиолина)

*Spirophthalmidium mamontovae* Antonova] et *Kalugina* sp. nov. Рис. 1 а

Раковина спирально-плоскостная, широкоовальная. Килеватая. Состоит из 6—10 камер равного диаметра, длиной пол-оборота. Устье простое, стенка известковистая, непрободенная. Размеры: длина 0,5—0,6 мм, ширина 0,3—0,4 мм. Северо-западный Кавказ, нижний аален.

*Spirophthalmidium inflatum* Antonova sp. nov. Рис. 1 б

Раковина спирально-плоскостная, удлиненоовальная. Состоит из 5—6 раздутых камер длиной пол-оборота. Периферический край широко

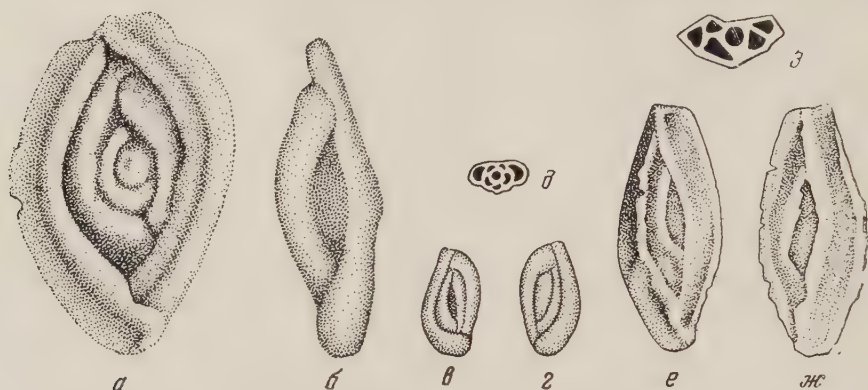


Рис. 1. а — *Spirophthalmidium mamontovae* Antonova et *Kalugina* sp. nov.; голотип; вид сбоку; б — *Spirophthalmidium inflatum* Antonova sp. nov., голотип; вид сбоку; в — д — *Palaeomiliolina micra* Antonova et *Kalugina* sp. nov.; голотип: в, г — вид с боковых сторон, д — поперечный разрез. е — ж — *Palaeomiliolina costata* Antonova sp. nov.; голотип: е, ж — вид с боковых сторон, з — поперечный разрез. 80×

округлый. Устье простое, стенка непрободенная. Размеры: длина 0,20—0,25 мм; ширина 0,08—0,10 мм, Северо-Западный Кавказ. Оксфорд — киммеридж.

*Palaeomiliolina micra* Antonova et *Kalugina* sp. nov. Рис. 1 в—д

Раковина овальная, полуинволютная, примитивно-клубкообразного строения. Камеры трубкообразные в количестве 6—8, длиной пол-оборота. Швы углубленные. Стенка тонкая, непрободенная. Размеры: длина 0,15—0,20 мм; ширина 0,08—0,10 мм, толщина 0,02—0,03 мм. Северо-Западный Кавказ, верхний байос — бат.

*Palaeomiliolina costata* Antonova sp. nov. Рис. 1 е—з

Раковина удлиненоовальная, полуинволютная с примитивно-клубкообразным расположением 5—7 камер треугольного сечения. Периферический край угловатый. Устье узкоовальное. Стенка тонкая, непрободенная. Размеры: длина 0,35—0,45 мм; ширина 0,15—0,25 мм, толщина 0,06—0,08 мм. Северо-Западный Кавказ. Келловей.

Краснодарский филиал  
Всесоюзного нефтегазового научно-  
исследовательского института

Поступило  
28 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> З. А. Антонова, Тр. Всесоюз. нефтегаз. инст. (Краснодарск. фил.), 27 (1958)
- <sup>2</sup> А. К. Богданович, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 64 (1952).
- <sup>3</sup> Е. В. Быкова, Тр. ВНИГРИ, нов. сер., в. 31, 83 (1948).
- <sup>4</sup> У. Я. Мамедова, Тр. Азерб. научн. иссл. инст. по добыче нефти, в. 4 (1956).
- <sup>5</sup> O. Burbach, Zs. Ges. Naturwiss., 5 (1886).
- <sup>6</sup> A. Franke, Abh. Preuss. Geol. Landesanst., N. F., N. 169, Berlin, 1936.
- <sup>7</sup> W. Macfadyen, J. Roy. Micr. Soc., ser. 3, 59, 162 (1939).
- <sup>8</sup> H. Zwingli, K. Kübler, Die Foraminiferen der Schweizerischen Jura, Winterthur, 1870.

Н. П. СУВорова

## НОВЫЕ ТРИЛОБИТЫ НИЖНЕГО КЕМБРИЯ ЯКУТИИ

(Представлено академиком С. И. Мироновым] 12 VI 1958)

Значительное число нижнекембрийских трилобитов Якутии описано в монографиях Е. В. Лермонтовой (<sup>1,2</sup>) и автора (<sup>3</sup>). Однако новые коллекции содержат большое количество новых остатков этих ископаемых. В данной статье описываются важные для стратиграфии трилобиты из районов свит, где ранее фауна не была найдена. За последние годы подобные же трилобиты встречены другими исследователями в ряде мест Сибирской платформы и геосинклинального прогиба в свитах, положение которых не являлось определенным. Описываемые находки помогут установить их положение в стратиграфической схеме.

### Трилобиты алданского яруса

Представители сем. Dinesidae в Сибири встречаются, главным образом, в отложениях, переходных от нижнего к среднему кембрию (еланский горизонт) и в среднекембрийских отложениях. Один род — *Proerbia* Lerm. — известен из олекминского горизонта. В 1952 г. на р. Ботоме в верхней части алданского яруса совместно с трилобитами *Bonnia* Walc., остатками олееллид и археоциатами рода *Botomocyathus* Zhur. нами обнаружены новые, более древние и примитивные динезиды, выделенные в описанный ниже род *Botomella*.

Надсем.] SOLENOPLEUROIDEA Angelin, 1854

Сем. DINESIDAE Lermontova, 1940

Род *Botomella* gen. nov.

Тип рода. *Botomella ekaterinae* sp. nov.

Диагноз. Глабель цилиндрическая или расширенная впереди, сильно выпуклая, слабо расчлененная; базальные треугольные лопасти маленькие. Неподвижные щеки слабо выпуклые. Глазные крышки, расположенные против середины глабели, средних размеров. Глазные валики узкие, четкие. Лимб слабо выпуклый, отогнутый вниз, предглабальная площадка не оконтурена. Передние и задние ветви лицевых швов расходящиеся. Панцирь покрыт очень мелкими бугорками. Близок к роду *Erbia*, отличаюсь главным образом более длинными глазными крышками и отсутствием предглабельных борозд.

Объем рода: *Botomella ekaterinae* sp. nov.

Возраст и распространение. Нижний кембрий, алданский ярус. Якутия, р. Ботома.



*Botomella ekaterinae*\* sp. nov.

Рис. 1 и 4 а — г

Голотип: кранидий, ПИН, № 1117/1, рис. 4 а, б.

Диагноз. Глабель с широко округлой фронтальной частью. Затылочное кольцо короткое, валикообразное, возможно с шипиком. Передняя краевая кайма валикообразная. Подвижные щеки — широкие, с узкой каймой и коротким щечным шипом.

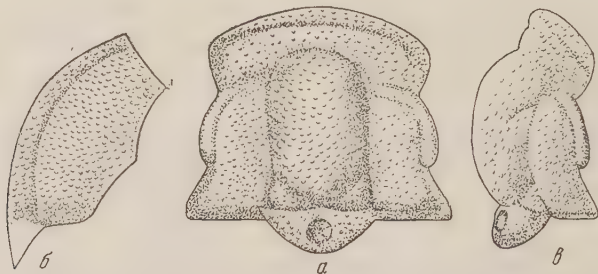


Рис. 1. *Botomella ekaterinae* sp. nov. 6,5 X. а — кранидий, б — подвижная щека, в — вид сбоку

Возраст и распространение. Нижний кембрий, алданский ярус, ат-дабанский горизонт, пестроцветная свита (ее верхняя часть), Р. Ботома на широте поселка Ат-Дабан.

Трилобиты ленского яруса

Как известно, в нижнем кембрии Якутии выделяется несколько фациальных областей<sup>(3)</sup>, каждая из которых отличается характером отложения и своим комплексом фауны. В олекминской фациальной области из-за отсутствия описанных фаунистических находок синский горизонт (эльгянская свита) не был охарактеризован. В 1950 г. на р. Лене и в 1952 г. на р. Ботоме в 8 обнажениях этих отложений нам удалось обнаружить несколько сотен экземпляров новых трилобитов (в основном мелких), принадлежащих к нескольким различным семействам. Наибольшее количество этих трилобитов относится к сем. *Neoredlichiidae* и *Jakutidae*, основные представители которых здесь описаны.

Надсем. REDLICHIOIDEA (POULSEN, 1927)

Сем. NEOREDLICHIIDAE Hupe, 1952

Род *Elganellus* gen. nov.

Тип рода. *Elganellus probus* sp. nov.

Диагноз. Глабель сужающаяся впереди, сильно выпуклая, со слабо выраженными бороздами. Неподвижные щеки узкие. Глазные валики би- и триплевральные. Передняя краевая кайма узкая, валикообразная. Передние ветви лицевых швов обычно слабо расходящиеся; задние ветви лицевых швов расходящиеся, умеренной длины. Подвижные щеки средней ширины, с узкой каймой и коротким, широким у основания щечным шипом. Пигидий широкий, состоящий из 2—3 сегментов, хорошо расчлененный. Напоминает род *Bulaiaspis*, отличаясь узкими неподвижными щеками, длинными глазными крышками, более короткими задними ветвями лицевых швов и иным строением щечного шипа.

Объем рода. *E. probus* sp. nov., *E. pensus* sp. nov., *E. acceptus* sp. nov., *E. elegans* sp. nov.

\* Вид назван в честь Екатерины Владимировны Лермонтовой.



Рис. 4. а—г — *Botomella ekaterinae* sp. nov. р. Ботома, алданский ярус, атдабанский горизонт, пестроцветная свита. а — кранидий, 5×, № 1117/1; б — кранидий, вид сбоку, 5×, № 1117/1; в — подвижная щека, 5×, № 1117/4; г — кранидий, 5×, № 1117/3; д, е *Elganellus probus* sp. nov., р. Толбочан, Ст<sub>1</sub>, ленский ярус, синский горизонт, эльгянская свита: д — кранидий, 4×, № 711/3; е — кранидий, 2,5×, № 711/4; ж, з, м — *Elganellus pensus* sp. nov. р. Лена, в 3 км ниже пос. Хатын-Тумул, Ст<sub>1</sub>, ленский ярус, синский горизонт, эльгянская свита: ж — кранидий, 3,5×, № 711/17; з — подвижная щека, 3,5×, № 711/19; м — кранидий, 4×, № 711/18; и—л *Elganellus acceptus* sp. nov., р. Лена, против д. Марха, Ст<sub>1</sub>, ленский ярус, синский горизонт, эльгянская свита: и — кранидий, 4×, № 711/41; к — кранидий, 5×, № 711/42; л — кранидий 4×, № 711/43; н—р, у — *Elganellus elegans* sp. nov., р. Ботома, Ст<sub>1</sub>, ленский ярус, синский горизонт, эльгянская свита: н — кранидий, 4×, 711/70; о — кранидий, 4×, № 711/71; п — подвижная щека, 3,5×, № 711/74; р — плебра туловищного сегмента, 7×, № 711/72; у — пигидий, 5×, № 711/73; с, т, ф — *Malykania gribovae* sp. nov., р. Лена, против д. Малыкан, Ст<sub>1</sub>, ленский ярус, синский горизонт, эльгянская свита: с — кранидий, 6,5×, № 711/302; т — кранидий, 6×, № 711/300; ф — два кранидия, 4,5×, № 711/301; х, ц — *Malykania grandis* sp. nov., р. Лена против д. Малыкан, Ст<sub>1</sub>, ленский ярус, синский горизонт, эльгянская свита, 1×, № 711/331; х — вид спереди; ц — вид сбоку





Возраст и распространение. Нижний кембрий, ленский ярус, синский горизонт, эльгянская свита. Бассейн среднего течения р. Лены.

*Elganellus probus* sp. nov.

Рис. 2 и 4 д, е

Голотип: кранидий, ПИН № 711/3, рис. 4 д.

Диагноз. Глабель слегка сужающаяся впереди с почти прямым передним краем, килеватая. Лимб узкий, вогнутый, передняя краевая кайма отогнута вверх. Передние ветви лицевых швов слабо расходящиеся. Поверхность панциря мелкаячестая.

Возраст и распространение. Нижний кембрий, ленский ярус, синский горизонт, эльгянская свита. Р. Толбочан, правый приток. р. Лены.

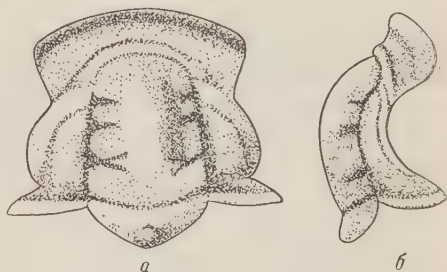


Рис. 2. *Elganellus probus* sp. nov. 4 ×.  
а — вид спереди; б — вид сбоку

*Elganellus [pensus* sp. nov.

Рис. 4 ж, з, м

Голотип: кранидий, ПИН, № 711/17, рис. 4 ж.

Диагноз. Глабель цилиндрическая, резко сужающаяся против глазных валиков. Лимб короткий, опущенный вниз, с тонким, нечетким валиком перед каймой. Передние ветви лицевых швов почти параллельные. Поверхность панциря гладкая и мелкаячестая. Эти признаки отличают данный вид от *E. probus*.

Возраст и распространение. Нижний кембрий, ленский ярус, синский горизонт, эльгянская свита. Р. Лена, левый берег, в 3 км ниже пос. Хатын-Тумул; р. Ботома, ниже пос. Ботома.

*Elganellus acceptus* sp. nov.

Рис. 4 и—л

Голотип: кранидий, колл. ПИН, № 711/41, рис. 4 и.

Диагноз. Глабель коническая, короткая с округлой фронтальной лопастью. Лимб широкий, вогнутый. Передняя краевая кайма очень узкая, приподнятая вверх. Передние ветви лицевых швов слабо расходящиеся. Панцирь гладкий.

Возраст и распространение. Нижний кембрий, ленский ярус, синский горизонт, эльгянская свита. Р. Лена, против д. Марха и р. Толбачан (правый приток р. Лены).

*Elganellus elegans* sp. nov.

Рис. 4 н — р, у]

Голотип: кранидий, ПИН № 711/70, рис. 4 н.

Диагноз. Кранидий удлинённый. Глабель длинная, коническая. Затылочное кольцо выступающее вверх. Лимб умеренной ширины, с тремя легкими вздутиями. Передняя краевая кайма узкая, валикообразная. Передние ветви лицевых швов слабо расходящиеся. Поверхность панциря гладкая. Близок к *E. acceptus*, отличаясь более длинной глабелью и коротким лимбом.

Возраст и распространение. Нижний кембрий, ленский ярус, синский горизонт, эльгянская свита. Р. Ботома, правый приток р. Лены.

Тип рода. *Malykania gribovae* sp. nov.

Диагноз. Кранидий удлинённый, дугобразно изогнутый в продольном направлении. Спинные борозды нерезкие. Глабель длинная, выпуклая, сужающаяся впереди, сильно выступающая над кранидием; три пары борозд глабели очень неглубокие, иногда переходящие на неподвижные щеки. Затылочное кольцо, сильно расширяющееся посередине, с шипом. Неподвижные щеки узкие. Глазные крышки и глазные валики не дифференцированы. Предглабельное поле короткое или отсутствует. Передняя краевая кайма узкая, слабо выпуклая. Задние ветви лицевых швов длинные, сильно расходящиеся. Поверхность панциря мелкочаечистая. По данным признакам род значительно отличается от других родов якутид.

Объём рода: *Malykania gribovae* sp. nov., *M. grandis* sp. nov., *M. noctuensis* sp. nov. (M. S.).

Возраст и распространение. Нижний кембрий, ленский ярус, синский горизонт, эльгянская и толбачанская свиты. Якутия, бассейн среднего течения р. Лены.



Рис. 3. *Malykania gribovae* sp. nov.  
4 X. а — вид спереди, б — вид сбоку

*Malykania gribovae* sp. nov.

Рис. 3 и 4 с, т, ф

Голотип: кранидий, ПИН № 711/301, рис. 4 с.

Диагноз. Глабель сильно выпуклая. Затылочная борозда узкая, но четкая на всем своем протяжении; затылочное кольцо выступает вверх. Предглабельное поле отсутствует. Передняя краевая кайма слабо выпуклая. Передние ветви лицевых швов слабо расходящиеся.

Возраст и распространение. Нижний кембрий, ленский ярус, синский горизонт, эльгянская свита. Р. Лена против д. Малакан.

*Malykania grandis* sp. nov.

Рис. 4 х, ц

Голотип: кранидий, ПИН № 711/331, рис. 4 х.

Диагноз. Крупный вид с характерными ямчатыми бороздами глабели. Затылочная борозда выражена лишь на боках и почти отсутствует посередине; затылочное кольцо слабо выпуклое, почти плоское, по-видимому, с длинным шипом. Предглабельное поле узкое. Передняя краевая кайма узкая, валикообразная, приподнятая вверх. Передние ветви лицевых швов умеренно расходящиеся.

Возраст и распространение. Нижний кембрий, ленский ярус, синский горизонт, эльгянская свита. Р. Лена, против д. Малакан.

Палеонтологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
20 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. В. Лермонтова, Трилобиты, Атлас руководящих форм ископаемых фаун СССР, 1, кембрий, 1940. <sup>2</sup> Е. В. Лермонтова, Нижнекембрийские трилобиты и брахиоподы Восточной Сибири, 1951. <sup>3</sup> Н. П. Суворова, Тр. Палеонтол. инст. АН СССР, 63 (1956).

Я. А. ВИННИКОВ и Л. К. ТИТОВА

**НАЛИЧИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СУКЦИНДЕГИДРАЗЫ  
И ЦИТОХРОМОКСИДАЗЫ В КОРТИЕВОМ ОРГАНЕ ЖИВОТНЫХ,  
НАХОДЯЩИХСЯ В СОСТОЯНИИ ОТНОСИТЕЛЬНОГО ПОКОЯ  
И В УСЛОВИЯХ ЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

(Представлено академиком Л. А. Орбели 24 V 1958)

Наличие в тканях животного организма сукциндегидразы (СДГ) и цитохромоксидазы (ЦХО) и соответствующих субстратов связано не только процессом аэробного окисления, но и с анаэробным гликолизом, т. е. по существу характеризует энергетику органа. При этом СДГ, содержащая в составе своей протетической группы сульфгидрильную группу, дегидрирует в аэробных условиях янтарную и фумаровую кислоту — при условии, что акцептором водорода является система цитохром С-цитохромоксидаза, содержащая в составе своей протетической группы железо (<sup>1</sup>).

Так как в настоящее время при помощи гистохимических методов удается установить локализацию в органах СДГ и ЦХО, то на основании распределения этих ферментов можно судить, в какой степени те или другие структурные компоненты участвуют в энергетических процессах и насколько эти последние, в свою очередь, обуславливают функциональные отправления этих структур.

После того как нами был обнаружен в кортиевом органе эндогенный энергетический субстрат — гликоген, коллоидальное состояние которого менялось под воздействием звуков различной частоты (<sup>2</sup>), естественно было предпринять попытку гистохимического исследования СДГ и ЦХО на этом объекте, тем более, что имеющиеся в этом отношении немногочисленные сведения (<sup>3-8</sup>), относящиеся к нервной системе и органам чувств, не затрагивают функциональной стороны. В настоящем сообщении излагаются полученные нами результаты гистохимического исследования СДГ и ЦХО в кортиевом органе и ганглии 8-го нерва.

Всего было исследовано методом тотальных препаратов 120 кортиевых органов от 60 животных (молодые морские свинки, кролики, кошки). В I, контрольной, серии опытов 20 животных до обезглавливания находились в состоянии относительного покоя. Из них у 10 животных кортиевы органы после извлечения из костного футляра обрабатывались гистохимически на СДГ и у 10 — на ЦХО. Во II серии опытов такое же количество животных предварительно подвергалось в течение 1 часа воздействию звука высокой частоты (1500 гц, 95 дб) с аналогичной последующей обработкой. В III серии опытов такое же количество животных подвергалось воздействию звука низкой частоты (300 гц, 95 дб) с аналогичной последующей обработкой, как и в предыдущих двух сериях.

СДГ определялась при помощи неотетразола (<sup>10</sup>), который за счет дегидрогеназной активности восстанавливается на митохондриях в виде мелких зерен или кристаллов формазана — пурпурно-красного цвета. Таким образом, локализация и активность СДГ в органе устанавливалась на основании цветовой реакции — окраски структурных компонентов его клеток



в пурпурно-красный цвет. Розовую окраску, которую иногда принимали некоторые элементы органа, по-видимому, следует рассматривать как результат диффузии фермента.

ЦХО определялась при помощи реакции «нади» <sup>(10)</sup>, которая дает окрашивание в синий или синевато-фиолетовый цвет участков органа, обладающих активностью этого фермента. Специфичность реакции контролировалась ее угнетением при помощи азида натрия <sup>(10)</sup>.

В I серии опытов (контрольной) после обработки на СДГ, вдоль завитков улитки обнаруживаются три тонкие красно-пурпуровые полоски, которые тянутся в виде спирали по краю завитков, строго локализуясь в области трех рядов наружных волосковых клеток кортиева органа (рис. 1).

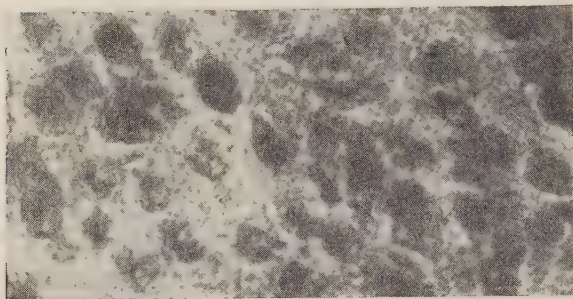


Рис. 4. Распределение СДГ в нейронах 8-го ганглия морской свинки. Животное находилось в состоянии относительного покоя. Тотальный препарат. Ок. 7. об. 40 ×

СДГ очень мало или практически нет во внутренних волосковых клетках. Она также отсутствует в клетках-столбах и в клетках Дейтерса. Иногда ее неравномерные следы обнаруживаются в области гензеновских клеток. Следует указать, что в цитоплазме гензеновских клеток верхнего завитка у морских свинок постоянно обнаруживаются крупные гранулы розового цвета. Их окрашивание, по-видимому, есть результат диффузии фермента. СДГ отсутствует в структурах базальной мембраны, кортиевой перепонки, ретикулярной мембраны и ретикулярной мембраны. Значительную активность этого фермента можно отметить в области спирального лимба. Наиболее высокая активность СДГ обнаруживается в эпителии сосудистой полоски, сосуды которой при этом остаются бесцветными. В элементах спирального ганглия также наблюдается высокая активность СДГ. Она распределяется на митохондриях как в вакуолизированной цитоплазме нейронов, так и в дендритах и нейритах, на некотором расстоянии от места их отхождения (рис. 4). СДГ отсутствует в сателлитах, в миелине и в шванновских клетках. Что касается волокон 8-го нерва, то они местами могли приобретать розовый оттенок, по-видимому, связанный с диффузией фермента в мягкотные оболочки. Таким образом, активность СДГ в кортиевом органе животных, находящихся в состоянии относительного покоя, не одинакова в различных его элементах.

Несколько другая картина наблюдается после обработки реактивом «нади» на ЦХО. Улитка в области кортиева органа обнаруживает широкую ленту сиреневого цвета, которая в виде спирали тянется вдоль всех ее завитков. Остальные ее части остаются бесцветными. При больших увеличениях удается рассмотреть слегка голубоватые внутренние и наружные волосковые клетки, бесцветные клетки-столбы и фаланги, клетки Дейтерса и неравномерно синеватые клетки Гензена. В этих последних, как и в предыдущей реакции, в области верхнего завитка у морских свинок обнаруживаются крупные гранулы розового цвета. Значительная концентрация фермента обнаруживается в нейронах спирального ганглия. Они принимают

Остальные структуры улитки остаются бесцветными.

При микроскопическом исследовании в цитоплазме наружных волосковых клеток на митохондриях наблюдается равномерное распределение мелких зерен — кристаллов формазана, в совокупности окрашивающих тело клетки в пурпурно-красный цвет. Ядро остается прозрачным. Таким образом, полученная окраска позволяет судить о высокой активности СДГ в наружных волосковых клетках (рис. 2 и 3).

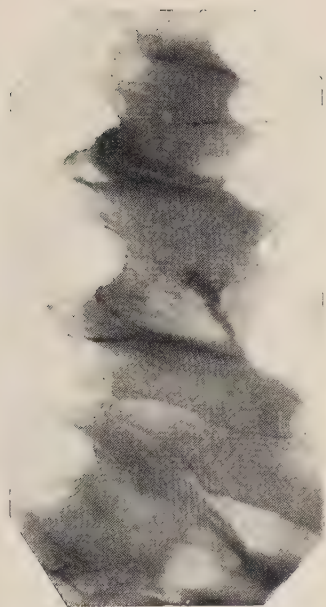


Рис. 1. Освобожденная от костного футляра улитка морской свинки, обработанная на СДГ. Животное находилось в состоянии относительного покоя. Лупа

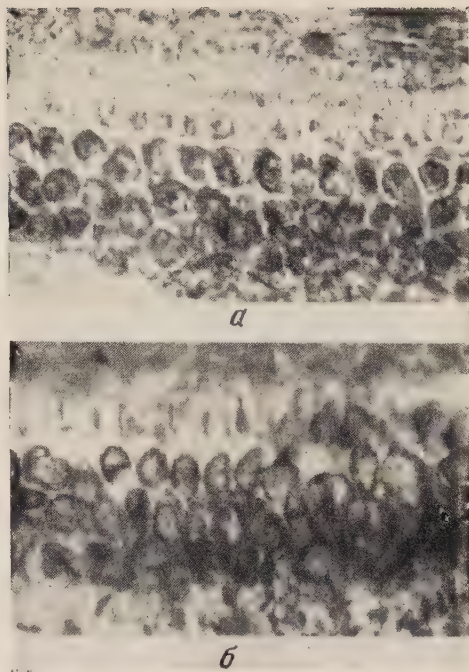


Рис. 2. Распределение СДГ в наружных волосковых клетках кортиева органа, на уровне нижнего завитка у кролика, находившегося в состоянии относительного покоя (а), и подвергавшегося в течение 1 часа воздействию звуков 1500 гц, 95 дб (б). Тотальный препарат. Ок. 7, об. 40  $\times$

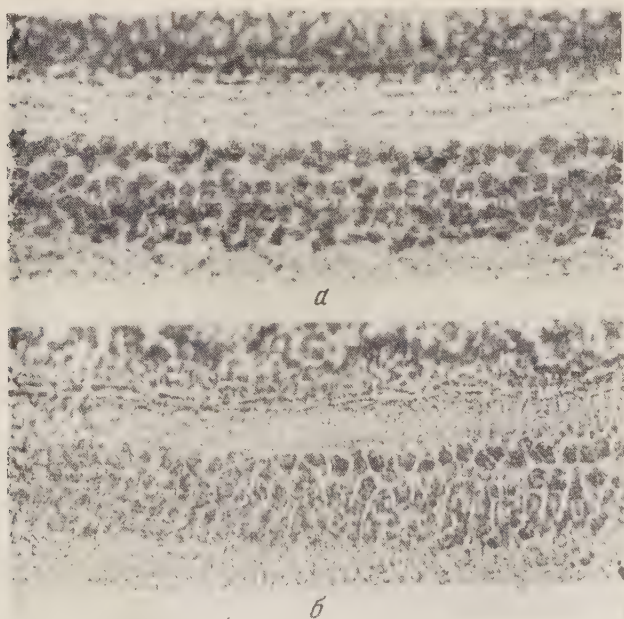


Рис. 3. Распределение СДГ в наружных волосковых клетках кортиева органа на уровне 2-го завитка у морской свинки, находившегося в состоянии относительного покоя (а) и подвергавшейся в течение 1 часа воздействию звуков в 300 гц, 95 дб (б). Тотальный препарат, Ок. 7, об. 20  $\times$





мают равномерную сиреневую окраску. Ядро прозрачно. Ядрышко синее. В вакуолизированной цитоплазме обнаруживается мелко распыленная синяя зернистость (митохондрии?). Такой же цвет принимают и нервные волокна. В сателлитах активность фермента невысока. В миэлине он отсутствует. Зато весьма высокая активность фермента имеется в неврителе, образованной шванновскими клетками. Благодаря этому обстоятельству периферические и центральные отростки нейронов весьма отчетливы. В особенности это относится к дендритам до места их перехода через *habenula perforata* на базиллярную мембрану. В совокупности именно они в основном и образуют упоминающуюся выше сиреневую ленту по краю улитки. Интенсивность окраски этой ленты значительно увеличивается еще и тем обстоятельством, что над нервными волокнами располагается спиральный лимб, эпителиальные клетки которого также отличаются высокой активностью фермента. В них часто откладываются довольно крупные интенсивно синие гранулы. Базиллярная мембрана, кортиева перепонка и ретикулярная мембрана не обнаруживают содержания фермента. В элементах рейснеровой перепонки концентрация ЦХО сравнительно невелика. Наибольшая активность фермента падает на сосудистую полосу, которая вся окрашена в сиреневый цвет глубокого тона. В ее эпителиальных клетках часто обнаруживаются довольно крупные синие гранулы. Сосуды прозрачны.

Таким образом, распределение ЦХО в кортиевом органе несколько отличается от распределения в нем СДГ, в особенности по отношению к рецепторным элементам, где явно преобладает СДГ, а активность ЦХО, как мы видели, невелика. Напротив, активность обоих ферментов более или менее совпадает в нейронах спирального ганглия и в сосудистой полоске.

Во II серии опытов, после часового применения звука высокой частоты, распределение СДГ менялось в области нижнего завитка и нижней части среднего завитка. Оно выражалось в ослаблении активности фермента в наружных волоковых клетках (рис. 2, б). Размеры кристаллов формазана и их количество в цитоплазме этих элементов значительно уменьшались. Падение активности СДГ в особенности было отчетливым в конечной части нижнего завитка. Такое же ослабление активности фермента наблюдалось и в нейронах спирального ганглия на этом же уровне. В сосудистой полоске изменений обнаружить не удается.

Распределение ЦХО в этой серии опытов не обнаруживало отчетливых изменений. По-видимому, это обстоятельство связано с общей невысокой активностью ЦХО, которую удастся выявить при помощи применявшегося метода. В некоторых случаях все же имело место большее ослабление активности этого фермента по сравнению с контролем в области нижнего завитка. Понижение активности наблюдалось как в области волоковых клеток, так и в области нейронов и волокон, в особенности дендритов спирального ганглия. Однако оно было непостоянно. Верхние завитки улитки в этой серии опытов (при обработке как на СДГ, так и на ЦХО) не обнаруживали заметных изменений по сравнению с контролем.

В III серии опытов, после применения в течение 1 часа звука низкой частоты, при обработке кортиева органа на СДГ наблюдалось значительное ослабление активности фермента в цитоплазме волоковых клеток в области верхнего завитка и верхней части среднего завитка улитки (рис. 3, б). Некоторое падение концентрации наблюдалось также в нейронах спирального ганглия на уровне этих же завитков улитки. Следует указать на появление розовой окраски в элементах рейснеровой перепонки на верхнем завитке, что, по-видимому, связано с диффузией фермента.

Распределение ЦХО и в этой серии опытов в структурах кортиева органа верхних завитков оказывалось непостоянным. Падение активности фермента рецепторных элементов и в нейронах и волокнах спирального ганглия, по-видимому, все же имело место, но общая его невысокая активность, отмечавшаяся в контроле, не давала возможности прийти к отчетливым выводам в этом отношении.

Полученные во всех трех сериях опытов результаты обнаруживают характерное распределение СДГ и ЦХО в структурах кортиева органа, в особенности в наружных волосковых клетках и в нейронах спирального ганглия. В этих же элементах, главным образом в наружных волосковых клетках, как об этом можно судить и на основании ранее полученных нами данных, локализованы и другие сложные ферментативные системы, нуклеиновые кислоты и гликоген (<sup>8-12</sup>). Особенно важно отметить то обстоятельство, что под влиянием функциональной нагрузки — звука — распределение и активность СДГ и ЦХО, так же как и других изученных нами химических активных веществ, меняются. Под влиянием высоких звуковых частот активность СДГ и, по-видимому, ЦХО падает в рецепторных элементах и нейронах нижних завитков улитки. Под влиянием низких частот активность СДГ и, по-видимому, ЦХО падает в рецепторных элементах и нейронах верхних завитков улитки.

Как указывалось, по отношению к ЦХО, которая вообще в кортиевом органе отличалась слабой активностью, эта закономерность во время функциональной нагрузки оказалась менее отчетливой. По-видимому, такое слабое развитие цитохромной системы при значительной активности СДГ следует объяснить отсутствием кровеносных сосудов в самом кортиевом органе, который омывается эндолимфой. В богато снабженной сосудами сосудистой полоске удастся отметить высокую активность обоих исследованных ферментов.

Преобладание в рецепторных элементах кортиева органа и нейронах 8-го ганглия СДГ может быть также связано с ее сульфгидрильной группой, которой некоторые исследователи придают особое значение в процессе возникновения нервного импульса (<sup>13</sup>).

Не совсем ясен механизм падения активности ЦХО и в особенности СДГ под влиянием функциональной нагрузки. Относится ли оно только к ферменту или также к субстрату? Но так или иначе оно связано с соответствующими изменениями энергетических процессов в работающем органе.

Наиболее существенным фактом, по нашему мнению, является одновременно локализация в цитоплазме наружных волосковых клеток наряду с гликогеном и нуклеиновыми кислотами (<sup>2, 14</sup>) большого числа ферментов (<sup>8-10</sup>), включая СДГ и ЦХО, как правило отличающихся высокой активностью. Их «диффузное», молекулярное сочетание, по сути дела, отражает белковую структурную основу волосковых клеток (<sup>14</sup>). В этом отношении они значительно отличаются, например, от фоторецепторов сетчатки, где гликоген, нуклеиновые кислоты и ферменты располагаются в разных частях палочек или колбочек (<sup>6, 7</sup>). По-видимому, возникшие в процессе эволюции различия в распределении химически активных веществ, и в особенности ферментов, обуславливают не только специфику молекулярной структуры и энергетики рецепторных элементов, но, несомненно, также и особый характер их возбуждения.

Институт эволюционной физиологии им. И. М. Сеченова  
Академии наук СССР

Поступило  
12 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. Б. Самнер, Г. Ф. Сомерс, Химия ферментов и методы их исследования ИЛ, 1948. <sup>2</sup> Я. А. Винников, Л. К. Титова, ДАН, 116, № 5, 892 (1957). <sup>3</sup> В. В. Португалов, В. А. Яковлев, ДАН, 103, № 1, 157 (1955). <sup>4</sup> H. H. Vostein, Arch. Ohren-, Nasen- u. Keilkopfheilkunde, 1648, № 4, 295 (1956). <sup>5</sup> N. Shimizu, N. J. Maricava, J. Histochem. and Cytochem., 5, № 4, 334 (1957). <sup>6</sup> D. Eichner, Zs. Zellforsch., 41, № 6, 493 (1955). <sup>7</sup> R. L. Sidman, C. B. Wiskowski, J. Histochem. and Cytochem., 2, № 6, 413 (1954). <sup>8</sup> Я. А. Винников, Л. К. Титова, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 10, 57 (1957). <sup>9</sup> Я. А. Винников, Л. К. Титова, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 3, 101 (1958). <sup>10</sup> Э. Пирс, Гистохимия, ИЛ, 1956. <sup>11</sup> Я. А. Винников, Л. К. Титова, ДАН, 119, № 2, 164 (1958). <sup>12</sup> Я. А. Винников, Л. К. Титова, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 4, 7 (1958). <sup>13</sup> Х. С. Коштыянец, Белковые тела, обмен веществ и нервная регуляция, Изд. АН СССР, 1951. <sup>14</sup> В. А. Энгельгардт, Изв. АН СССР, сер. биол., № 2, 182 (1945).



Н. В. ДОНСКИХ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПИТЕЛИЯ АМНИОТИЧЕСКОЙ ОБОЛОЧКИ  
ЧЕЛОВЕКА С ПОМОЩЬЮ НЕКОТОРЫХ ГИСТОХИМИЧЕСКИХ  
МЕТОДОВ**

*(Представлено академиком Н. Н. Анчиковым 22 V 1958)*

В настоящее время накопилось достаточно данных, указывающих на то, что образование околоплодных вод происходит за счет секреторной деятельности амниотического эпителия (<sup>4-6, 9, 12</sup>). Неоспоримо вместе с тем, что резорбция околоплодной жидкости также идет при участии эпителия амниона (<sup>1, 2, 13</sup>). Однако достоверных данных о морфологическом субстрате резорбционных процессов в амнионе пока еще нет. По отношению к эндотелиальным и однослойным эпителиальным мембранам наиболее распространено представление (<sup>7, 8</sup>), что проникновение различных веществ через них идет в области так называемого межклеточного цемента, выявляемого при обработке объекта растворами азотнокислого серебра. Однако М. Я. Субботин (<sup>3</sup>), применив другие реактивы, пришел к выводу, что проникновение веществ происходит не только в области цемента, но также (хотя и в меньшей степени) в области эктоплазмы. По мнению Синапиуса (<sup>14</sup>), описанные Субботиным картины характеризуют не проницаемость, а степень адсорбции веществ на поверхности клетки, что он связывает с постепенным изменением плотности цитоплазмы по направлению от ядра к периферии. По отношению к эпителию амниона имеется только указание Франческини (<sup>10</sup>) на присутствие в области клеточных границ гиалуроновой кислоты. Поэтому нам представлялось интересным изучить мукополисахариды эпителия амниона, что, возможно, могло бы пролить свет на некоторые неясные вопросы механизма образования и резорбции околоплодных вод.

С этой целью был исследован отделяющийся при родах амнион внеплатцитарной области и прилегающий к плацентарному диску, где, как предполагают, происходит секреция околоплодных вод. Были использованы наряду с обычными гистологическими методами окраска толудиновым синим и по способу Хейла с обязательным ферментативным контролем лидазой. Параллельно срезы обрабатывались реактивом Шиффа — периодной кислотой. Сочетание указанных методов позволяло судить не только о распределении кислых мукополисахаридов, но и в какой-то степени об их полимерности.

Эпителий плацентарного амниона представлен высокими призматическими клетками, некоторые из которых выбухают над поверхностью оболочки. Местами эпителий приобретает характер многорядного. Ядро, как правило, располагается в апикальной части клетки. При окраске железным гематоксилином отчетливо видны светлые вакуоли различной величины. Обработка по Хейлу неизменно выявляет мелкие пылевидные зерна, весьма закономерно распределяющиеся в пределах цитоплазмы клеток. По границам клеток зерна располагаются очень густо, отчего граница клеток представляется в виде четкой голубой линии. Цитоплазма некоторых клеток содержит хейл-позитивное вещество в виде мельчайших гранул, количество которых по направлению к межклеточным границам и апикальной поверхности клеток постепенно возрастает. Иногда отчетливо окраши-



ваются по Хейлу оболочки вакуолей, расположенных в надъядерной зоне цитоплазмы и взбухающих над поверхностью амниона. Иногда в толще межклеточной субстанции лежат отдельные мелкие светлые вакуоли. Базальная часть клетки, как и околоядерная зона, по методу Хейла не окрашивается. Совершенно не окрашивается и базальная мембрана; на препаратах, обработанных этим способом, она представляется в виде тонкой светлой линии. Сходные в общем результаты были получены при окраске оболочки толудиновым синим. В области клеточных границ и апикальной поверхности клеток удается местами наблюдать метакромазию. Проведенный по отношению к этим двум методам ферментативный контроль позволяет предполагать, что субстанция, расположенная в области клеточных границ, содержит высокополимерные кислые мукополисахариды.

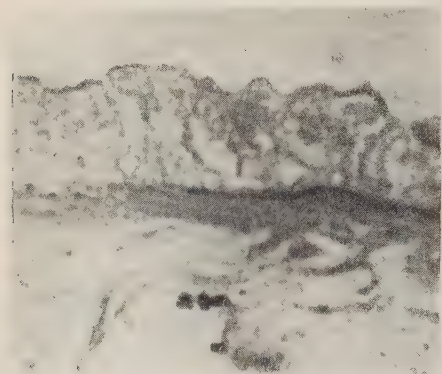


Рис. 1. Эпителий плацентарного амниона человека. Окраска реактивом Шиффа — периодной кислотой,  $40 \times 4$

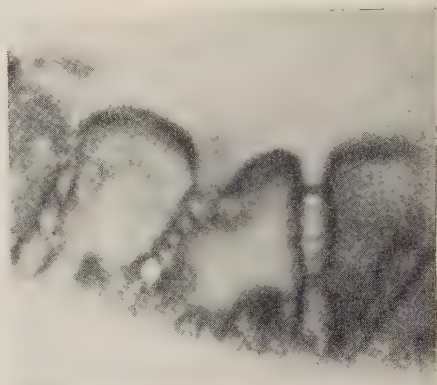


Рис. 2. Межклеточные вакуоли в эпителии внеплацентарного амниона человека. Окраска по Хейлу.  $90 \times 4$

Иная картина получилась при обработке срезов реактивом Шиффа — периодной кислотой (рис. 1). Границы клеток или вообще не выявляются, или (в некоторых случаях) слегка намечаются неясными прерывистыми линиями. Упомянутые выше межклеточные вакуоли окрашиваются слабо или вообще не окрашиваются. Интенсивно окрашена цитоплазма клеток и особенно содержащее секреторных гранул. По всей вероятности, они содержат нейтральные мукополисахариды (гликоген). Отчетливо видна базальная мембрана, резко выделяющаяся своим интенсивно красно-фиолетовым цветом на фоне слабо окрашенного эпителия и бесклеточного слоя стромы амниона. Эпителий внеплацентарного амниона значительно отличается от описанного выше. На большей части оболочки он низкий, призматический и только в глубине амниотических складок становится цилиндрическим и напоминает выстилку плацентарного амниона.

Особенно резкие отличия выявляются при гистохимическом изучении оболочки. С помощью реакции Хейла здесь также отчетливо можно увидеть межклеточные границы и постепенное накопление зерен кислых мукополисахаридов по направлению от околоядерной зоны к периферии клетки. Отчетливое голубое окрашивание дают и оболочки внутриклеточных вакуолей, встречающихся здесь значительно реже, чем в плацентарном амнионе. Зато межклеточные вакуоли в эпителии внеплацентарного амниона достигают значительной величины и встречаются очень часто (рис. 2). Иногда они сливаются, и клетки оказываются отделенными друг от друга группой светлых вакуолей, расположенных в виде цепочки. На тангенциальных срезах (рис. 3) клеточные тела иногда отделены друг от друга светлыми промежутками, соответствующими слившимся межклеточным вакуолям. Базальная мембрана, как и в плацентарном амнионе, при обра-

ботке по способу Хейла не выявляется. Окраска толудиновым синим не вносит чего-либо нового по сравнению с методом Хейла.

Реактив Шиффа — периодная кислота окрашивают мелкозернистую цитоплазму клеток и особенно интенсивно базальную мембрану (рис. 4). В какой-то, хотя и незначительной, степени окрашивается и содержимое межклеточных вакуолей, в силу чего они не выделяются так отчетливо, как при обработке по способу Хейла. Почти не отличается от цитоплазмы при окраске реактивом Шиффа — периодной кислотой и область межклеточных границ.

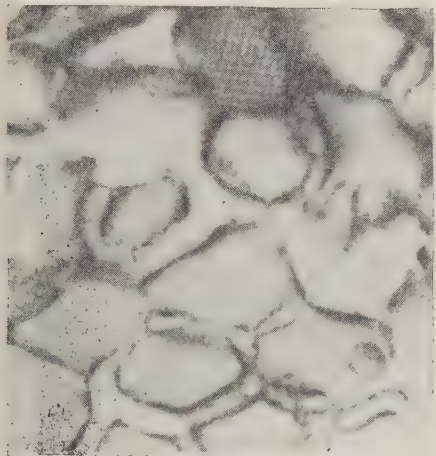


Рис. 3. Межклеточные вакуоли в эпителии внеплацентарного амниона человека на тангенциальном срезе. Окраска по Хейлу. 90 × 4

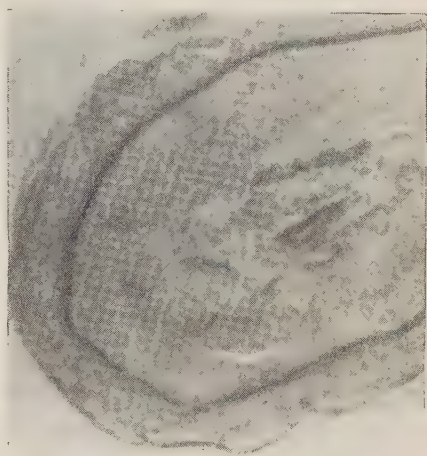


Рис. 4. Эпителий внеплацентарного амниона человека. Окраска реактивом Шиффа — периодной кислотой. 40 × 4

Следует заметить, что количество и величина межклеточных вакуолей в эпителии внеплацентарного амниона варьируют в различных участках оболочки. Обычно в глубине складок вакуолей больше, а размеры их крупнее.

Приведенные данные показывают, что в области клеточных границ амниотического эпителия накапливаются высокополимерные кислые мукополисахариды. Они являются продуктом деятельности самих клеток, и поэтому межклеточные границы часто представляются широкими и как бы размытыми. При сопоставлении полученных нами данных с тем, что известно (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>) о процессе резорбции околоплодных вод, можно сделать вывод, что отток совершается в область так называемого рыхлого промежуточного слоя амниона или в область амнио-хориального пространства.

Новосибирский государственный  
медицинский институт

Поступило  
20 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Дж. Альбано, Гинекология и акушерство, 3, 13 (1933). <sup>2</sup> А. В. Вихарев, Об амнио-хориальном пространстве плодного яйца, Киев, 1954. <sup>3</sup> М. Я. Субботин, ДАН, 85, № 5, 1159 (1952). <sup>4</sup> H. Bautzmann, Ch. Hertenstein, Zs. f. Zellforsch. u. Mikr. Anat., 45, 5, 589 (1957). <sup>5</sup> H. Bautzmann, R. Schröder, Zs. Anat., 117, 166 (1953). <sup>6</sup> J. Bondi, Zbl. f. Gynäkol., 29, 35, 1073 (1905). <sup>7</sup> R. Chambers, B. W. Zweifach, J. Cell. and Comp. Physiol., 15, 3, 255 (1940). <sup>8</sup> R. Chambers, B. W. Zweifach, Physiol. Rev., 27, 3, 436 (1947). <sup>9</sup> R. Gebbia, R. Lopez, Giorn. Ostetr., 17, 209 (1954). <sup>10</sup> M. Franceschini, Atti Accad. Naz. Lincei. Rend., Cl. Sci. Fic., Mat. e Natur., 6, 5, 664 (1954). <sup>11</sup> G. Petry, K. Damminger, Zs. f. Zellforsch. u. Mikr. Anat., 44, 225 (1956). <sup>12</sup> O. Polano, Zbl. f. Gynäkol., 29, 40, 1203 (1905). <sup>13</sup> H. R. Schmidt, Monatsschr. f. Geb. u. Gynäkol., 72, 1—2, 1 (1926). <sup>14</sup> D. Sinapius, Zs. f. Zellforsch. u. Mikr. Anat., 44, 1, 27 (1956).



К. А. КАРАПЕТЯН

## РАЗВИТИЕ СЛИЗИСТОЙ ОБОЛОЧКИ ЯЗЫКА И ЕЕ ИННЕРВАЦИЯ В ЭМБРИОГЕНЕЗЕ У ЧЕЛОВЕКА

(Представлено академиком Н. Н. Аничковым 26 V 1958)

В настоящей работе изучено развитие слизистой оболочки языка у эмбрионов и плодов всех возрастов, начиная с эмбриона 13 мм длины (от темени до копчика), а также в постэмбриональном периоде. Для обработки материала были использованы методики Бильшовского — Грос — Лаврентьева, Бильшовского — Буке, Кахаль — Фаворского, Ниссля, Соколянского, а также общегистологические методики.

У эмбриона 13 мм длины зачаток языка состоит из мезенхимы, покрытой эпителием, причем никаких признаков дифференциации будущей слизистой оболочки еще не обнаруживается. Эпителий, покрывающий зачаток языка, в основном трехрядный, местами он становится двурядным или однослойным. Вся поверхность языка еще гладкая. В механизме языка обнаруживаются едва заметные пучки примитивных нервных волокон.

Разделение зачатка языка на будущие слизистую оболочку и мышечный слой наблюдается уже у эмбриона 20 мм длины. Слизистая оболочка покрыта двуслойным эпителием, а на границе мезенхимы с эпителием имеется тонкий слой аргирофильных волокон. Эпителий на спинной поверхности корня языка образует небольшие выступы за счет увеличения в этих местах количества поверхностных клеточных слоев до трех-четырех. В мезенхиме слизистой оболочки спинки языка обнаруживаются слабо импрегнирующиеся пучки примитивных нервных волокон. Отходящие более мелкие пучки и отдельные нервные волокна частью теряются в мезенхиме синцития, часть достигают эпителия в местах образования им небольших выступов.

У эмбриона 22 мм длины в эпителиальные выступы корни языка уже вдаются подлежащая мезенхима, образуя зачатки сосочков языка. При последующих стадиях развития языка, по всей спинной поверхности слизистой оболочки образуются многочисленные тесно прилежащие друг к другу мелкие сосочки, среди которых на корне и кончике языка располагаются сосочки сравнительно крупных размеров. Форма почти всех сосочков одинаковая, и только на корне языка некоторые из них напоминают желобоватые сосочки, еще не окруженные желобком (эмбрион 40 мм длины). На этой стадии развития эпителий спинной поверхности корня языка состоит из трех-четырех недифференцированных слоев клеток, постепенно к его кончику число слоев уменьшается до двух; на нижней и боковых поверхностях языка имеется уже дифференцированный многослойный плоский эпителий. Поэтому нельзя согласиться с данными Гельмана<sup>(1)</sup>, согласно которым эпителий спинной поверхности языка уже у эмбриона 16—30 мм длины является многослойным плоским, а на боковых поверхностях двуслойным.

По нашему мнению, возникающий в гистогенезе многослойный плоский эпителий представляет наиболее дифференцированную стадию развития, а там, где идет бурный процесс новообразования сосочков языка, эпителий еще не завершает свою дифференциацию. На нашем материале, в согласии с наблюдениями Маршана<sup>(2)</sup>, только у эмбриона 100 мм длины впервые обнаруживается многослойный плоский эпителий, и притом только в области корня языка, где сосочки уже более или менее оформле-



ны. С этого времени на спинной поверхности языка эпителий приобретает характер многослойного плоского, но количество в нем слоев и толщина его по сравнению с эпителием нижней и боковых поверхностей языка вплоть до момента рождения остаются меньшими. Только у доношенных плодов толщина и количество клеточных слоев выравниваются на всех поверхностях языка, и в постэмбриональном периоде начинается утолщение эпителия спинной поверхности за счет увеличения количества его слоев.

В процессе дифференциации эпителия языка в определенный период развития эмбриона (50—90 мм) в составе поверхностных клеток эпителия спинной и боковых поверхностей языка появляются единичные мерцательные клетки (рис. 1) и группы их. Гейдерих<sup>(3)</sup> наблюдал мерцательный эпителий в криптах желобоватых сосочков только у взрослых людей.

При гистогенезе эпителия спинки языка и оформлении желобоватых сосочков в толще эпителия верхушки последних встречаются формирующиеся концентрические эпителиальные тельца (эпителиальные жемчужины), описанные Шаффером<sup>(4)</sup> в желобоватых сосочках взрослых людей. По мере увеличения размеров этих жемчужин они погружаются в подлежащую соединительную ткань и окружаются нервными волокнами. У доношенных плодов они достигают крупных размеров, в них наблюдается процесс ороговения центрально расположенных плоских клеток и их распад (рис. 2).

Широкие капилляры слизистой оболочки языка, особенно спинной поверхности, по мере дифференциации его элементов прорезывают обычный ход.

развития. Артерии и вены преимущественно располагаются в глубоком слое соединительной ткани слизистой оболочки и совместно с толстыми пучками нервных волокон образуют широкопетлистое нервно-сосудистое сплетение. Отходящие более мелкие сосуды проникают в поверхностный слой слизистой и, разветвляясь на капилляры с широким просветом, проникают в соединительнотканную основу сосочков, где и в более поздние периоды постэмбрионального развития сохраняют такой же характер строения.

Формирование желобоватых и листовидных сосочков происходит у эмбрионов 113—120 мм длины, когда вокруг сосочков образуются желобки и щели. К этому времени грибовидные сосочки достаточно оформлены. Что же касается нитевидных сосочков, то в эмбриональном периоде

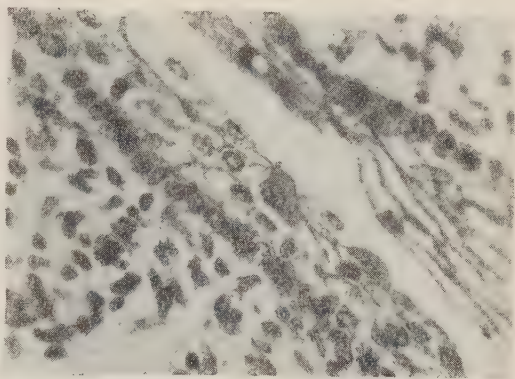


Рис. 1. Многослойный плоский эпителий с мерцательной клеткой боковой поверхности языка эмбриона человека длиной 50 мм. Железный гематоксилин. Об. 40, ок. 8 ×

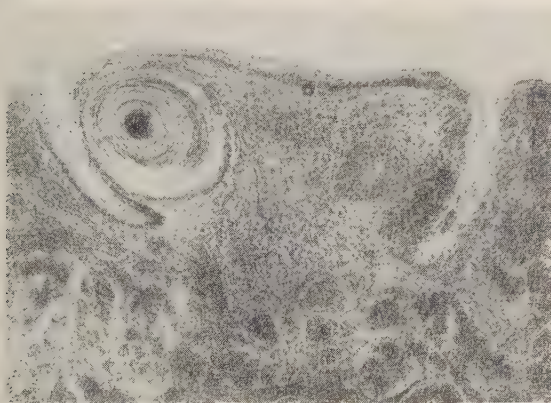


Рис. 2. Эпителиальная жемчужина в желобоватом сосочке языка доношенного плода человека. Импрегнация по Бильшовскому — Гросс. Об. 8, ок. 10 ×

их размеры остаются меньшими, и нитевидную форму они принимают в постэмбриональном периоде. Еще до оформления грибовидных, листовидных и желобоватых сосочков в толще эпителии их зачатков у эмбриона 65 мм длины происходит дифференциация эпителиальных клеток и оформление из них вкусовых луковиц. Ранняя иннервация этих участков эпителия (эмбрион 22 мм), а также некоторые данные экспериментальных работ (<sup>5</sup>, <sup>6</sup>) дают основание полагать, что превращение эпителиальных клеток в клетки вкусовых луковиц происходит под действием каких-то нервных импульсов. Дифференциация на вкусовые и опорные клетки во вкусовых луковицах наблюдается у эмбриона 90 мм длины, что соответствует 12 неделям эмбрионального периода. В это время у зародыша появляются глотательные рефлексы, и он начинает заглатывать околоплодную жидкость (<sup>7</sup>).

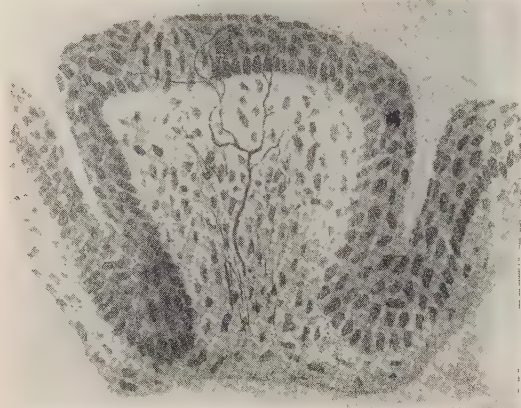


Рис. 3. Иннервация грибовидного сосочка языка плода человека длиной 150 мм. Импрегнация по Бильшовскому — Грос. Об. 20, ок. 15 ×

Особый интерес представляет иннервация слизистой оболочки языка в эмбриональный и постэмбриональный периоды. Пучки языкоглоточного и язычного нервов, первоначально состоящие из примитивных тонких нервных волокон, образуют в соединительнотканной основе слизистой оболочки спинки языка сплетение. Отходящие от него тонкие пучки направляются к зачаткам грибовидных и желобоватых сосочков (эмбрион 22 мм), причем в редких случаях удается обнаружить проникновение отдельных волокон между эпителиальными клетками (эмбрион 27 мм). Более ясно выступает иннервация этих сосочков в момент дифференциации зачатков вкусовых луковиц (эмбрион 65 мм). В составе внедрившегося нервного пучка различаются два вида примитивных нервных волокон: основную массу составляют тонкие, сравнительно слабо импрегнирующиеся серебром волокна, к которым присоединяются единичные более толстые и несколько сильнее импрегнированные волокна. Первые прослеживаются до вкусовых луковиц, а единичные волокна проникают между ее клетками. Вторые волокна под вкусовой луковицей распадаются на тонкие веточки, которые охватывают луковицу снаружи и местами продолжают в окружающий ее эпителий; проходя между клетками последнего, они доходят до его поверхностных слоев. Внедрение нервных пучков в зачатки листовидных сосочков наблюдается у эмбриона 90 мм длины, вращение же нервных волокон в нитевидные сосочки, расположенные на кончике языка, происходит только на более поздних стадиях (плод 265 мм длины).

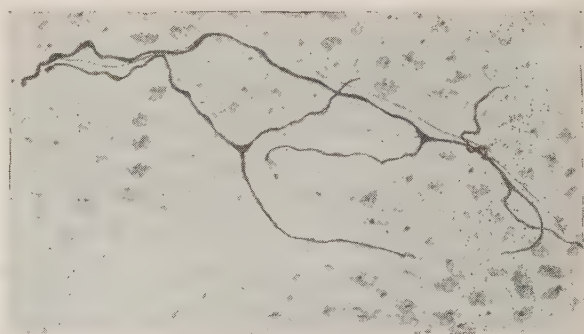


Рис. 4. Нервное окончание слизистой оболочки нижней поверхности языка плода человека длиной 220 мм. Импрегнация по Бильшовскому — Грос. Об. 40, ок. 10 ×



У эмбриона 150 мм длины грибовидные и желобоватые сосочки хорошо сформлены и иннервация эпителия и вкусовых лукозиц выступает более отчетливо. Здесь также можно различить тонкие и толстые нервные волокна. Тонкие волокна иннервируют вкусовую лукозицу и частично проникают между ее клетками, а менее многочисленные толстые волокна окружают ее по периферии. Часть конечных ветвей внедряется в эпителий верхушки сосочков, проходит между клетками и достигает поверхностных слоев (рис. 3). Такой характер иннервации сосочков наблюдается в течение всей внутриутробной жизни. В слизистой оболочке нижней поверхности языка нервные окончания появляются только в довольно поздние сроки (плод 210 мм) в виде простых разветвлений (рис. 4).

Процесс миелинизации осевых цилиндров в слизистой оболочке языка впервые обнаруживается в единичных толстых волокнах у плода 230 мм длины. В дальнейшем количество мякотных нервных волокон увеличивается и миелином покрываются более тонкие волокна.

На всех стадиях эмбрионального развития языка в нервных стволах язычного и языкоглоточного нервов хорошо прослеживается миграция нейробластов, достигающих у эмбриона 100 мм длины слизистой оболочки спинки языка, где они образуют мелкие узелки под желобоватыми и листовидными сосочками; единичные нейробласты проникают в основание грибовидных сосочков. У плода 175 мм часть нейробластов обнаруживается в нервных пучках соединительнотканной основы желобоватых сосочков. Процесс дифференциации нейробластов протекает параллельно с развитием сосочков языка. Таким образом, иннервация сосочков языка в эмбриональном периоде обеспечивается двумя видами нервных волокон. Тонкие волокна, по-видимому, являются вкусовыми, а толстые представляют собой проводники для общей поверхностной чувствительности.

Начиная с первых месяцев постэмбриональной жизни слизистая оболочка спинки языка еще более обильно снабжена нервными пучками, в состав которых входят как тонкие, так и толстые волокна. Нервные пучки, пробегая в различных направлениях, образуют густое сплетение. Отходящие в сторону сосочки и тонкие пучки нервных волокон проникают в грибовидные, желобоватые и еще сохранившиеся листовидные сосочки, образуя (особенно в двух последних) густые нервные сплетения. В нитевидные сосочки кончика языка, которые пока еще не имеют дефинитивной формы, входят лишь единичные нервные волокна. Начиная с 7-месячного возраста у людей в слизистой оболочке спинки языка имеются более сложные рецепторные окончания, представляющие различные виды простых и сложных кустиков, клубочков, частично инкапсулированных, что подтверждают данные других авторов<sup>(8-13)</sup>.

Таким образом, сложные рецепторные окончания в слизистой оболочке языка человека в значительной части образуются в постэмбриональном периоде, по всей вероятности вследствие воздействия на язык усиливающих механических и других разнообразных внешних влияний (различные виды пищи, температурные влияния и т. п.).

Институт экспериментальной медицины  
Академии медицинских наук СССР  
Ереванский медицинский институт

Поступило  
20 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> T. Hellman, Handbuch. d. mikr. Anat. d. Mensch., 5, 1, 35 (1927). <sup>2</sup> Z. Mar-  
hand, C. R. Soc. Biol. 4, 910 (1902). <sup>3</sup> F. Heiderich, Anat. Anz., 28,  
15 (1906). <sup>4</sup> J. Schaff, Sitzungsber. Kais. Akad. Wiss., Mat., Natur., 106, 3,  
53 (1897). <sup>5</sup> Mayer, Arch. f. mikr. Anat. u. Entwicklungsgesch., 48, 143 (1897).  
В. Ф. Лашков, Бюлл. ВИЭМ, 1, 21 (1935). <sup>7</sup> Л. Барт, Эмбриология, пер.  
англ., М. 1951. <sup>8</sup> W. Krause, Zs. f. rat. Med., 5, 28 (1859). <sup>9</sup> Ф. В. Овсян-  
ников, М. Д. Лавдовский, Основания к изучению микроскопической анатомии  
человека и животных, СПб, 1888. <sup>10</sup> E. Geber, Zbl. f. die med. Wiss., 20, 56 (1898).  
G. Sesshegerelli, Anat. Anz., 25, 56 (1904). <sup>12</sup> Т. А. Назарова, Сборн.  
вопросы морфологии рецепторов внутренних органов и сердечно-сосудистой системы,  
изд. АН СССР, 1953. <sup>13</sup> О. В. Волкова, Арх. анат., гист. и эмбр., 1, 33 (1956).



А. В. АССМАН

## НЕКОТОРЫЕ ДАННЫЕ О «ВЫЕДАНИИ» БЕНТОСА РЫБАМИ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 26 V 1958)

Вопрос о «выедании» организмов бентоса различными видами рыб имеет существенное значение, — как теоретическое, так и практическое. Этот вопрос является частью важной проблемы доступности кормовых организмов для различных видов рыб.

Практически важно установить величину доступной для данного вида рыб кормовой биомассы бентоса для решения вопроса о допустимой плотности посадки рыбы при зарыблении рыбоводных прудов, а также при определении кормности других водоемов. Из работ В. В. Васнецова и Е. Ф. Еремеевой<sup>(3)</sup> известно, что такие рыбы, как лещ, сазан и вобла, имеют разное строение ротового аппарата, определяющее характер их питания и различную возможность проникать в глубину донного ила. При этом, как указывает В. В. Васнецов, строение тела сазана и особенности его движения позволяют ему закапываться в грунт и выбирать из него организмы на более значительной глубине, чем это делают другие бентосоядные рыбы.

Вопрос о «выедании» организмов зообентоса различными рыбами освещался в литературе<sup>(1, 2, 4-7)</sup>. Экспериментальные работы в этой области проводились лишь С. В. Суетовым, ставившим опыты в аквариальных условиях по «выеданию» личинок *Chironomus plumosus* различными видами рыб и собравшим богатый фактический материал. Но в природе, в условиях водоема, экспериментальных работ по этому вопросу никем не проводилось.

Поэтому мы нашли возможным опубликовать наши пока еще предварительные и неполные данные, которые были нами получены в 1957 г., при проведении опытов по изучению выедания донных личинок хирономид различными видами рыб. Опыты проводились в четырех садках, стенки которых были затянуты капроновой делью с ячейей в 6 мм. Размер садков был  $2 \times 2 \times 1,5$  м, площадь каждого садка составляла  $4 \text{ м}^2$ . Садки были поставлены в последних числах мая 1957 г. в прибрежной части ильмена рыбхоза Грачева, расположенного в средней части дельты Волги, в пойменно-ильменной системе рукава Бахтемир.

Нижняя подбора стенки садков плотно прилегала ко дну, соединяясь с подолом из той же дели, загруженным грузилами и лежащим на дне внутри садка.

1-й садок был оставлен без рыбы, как контрольный. Во 2-й и 3-й садки 29 V была посажена взрослая рыба: во 2-й садок 4 молодых сазана (средняя длина 30 см, средний вес 504 г); в 3-й садок 4 леща (длина 28 см, вес 350 г). В 4-й садок 31 V была посажена 21 вобла (длина 12 см, вес 31 г). Мы стремились подобрать для опытов рыб примерно одинакового размера, но воблу пришлось взять мелкую, поэтому мы и взяли ее в 5 раз больше, чем сазана и леща, предполагая, что это позволит получить сравнимые величины выедания бентоса.

Перед посадкой рыбы в садки в каждом из них были взяты пробы бентоса. Пробы брались дночерпателем системы Боруцкого<sup>(2)</sup>, с площадью

захвата  $1/44 \text{ м}^2$ . Бентос в садках состоял почти исключительно из личинок хирономид — *Chironomus semireductus* Lenz и *Polypedilum nubeculosum* Mg.

Ввиду того, что грунты в ильмене глинистые, плотные, дночерпатель брал грунт не глубже 5 см. Поэтому вертикальное распределение личинок хирономид в грунте и послойное выедание их рыбами учесть не удалось, и мы ограничились изучением различной интенсивности выедания хирономид сазаном, лещом и воблой.

Уровень воды в садках в момент посадки рыбы был около 100 см, после чего непрерывно повышался и к концу наблюдений достиг 160—165 см. Кислородный режим в садках в течение наших опытов был удовлетворительным: 84 % насыщения воды кислородом в конце мая и 68 % — в начале июня (пробы брались на восходе солнца, т. е. определялось минимальное

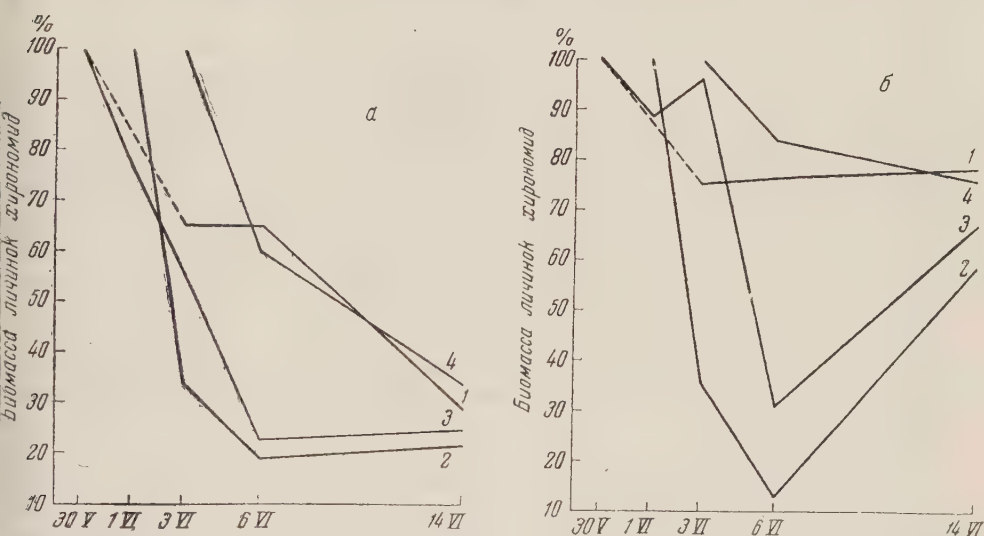


Рис. 1. Динамика численности (а) и биомассы (б) личинок хирономид в садках в 1957 г.  
1 — без рыбы, 2 — сазан, 3 — лещ, 4 — вобла

насыщение за сутки). После посадки рыбы в садки пробы бентоса брались сначала через день, затем — через 3 дня и далее через 5—7 дней. В каждом садке бралось по 2 пробы — со стороны плеса и с прибрежной стороны. Данные по выеданию бентоса получены лишь за 8 дней (по 6 VI); 10 VI сильным штормовым ветром садки были помяты, вследствие чего нижний край стенки садков местами поднялся над поверхностью грунта, — образовались щели у дна, и рыбы ушли в эти щели; 14 VI были взяты контрольные пробы бентоса, после чего опыт был прекращен. В продолжение нахождения рыбы в садках число личинок хирономид в садке с сазанами до 1 VI быстро увеличивается, а с 1 по 6 VI так же быстро падает до 19,1 % (табл. 1, рис. 1, а). В садке с лещами число личинок хирономид вначале также растет (до 30 V), а с 30 V по 6 VI оно падает со 100 до 23 %. При этом следует отметить, что если сазанам на «привыкание» к условиям садка потребовалось около 3 дней, после чего они стали усиленно выедать бентос, то лещам было для этого достаточно 2 дней. Вобла была посажена в садок на 2 суток позднее, чем лещ и сазан, поэтому и начало выедания бентоса воблой наблюдалось на 2 суток позднее, чем у сазана, т. е. после 3 VI; до 3 VI число личинок хирономид в садке с воблой увеличивается, а с 3 по 6 VI оно падает со 100 до 60 %. В садке с воблой падение биомассы бентоса продолжалось до 14 VI, снизившись до 34,2 %, тогда как в садках с сазаном и лещом 14 VI наблюдалось увеличение численности личинок хирономид. Возможно, что вобла позднее ушла из садка и продолжала выедать бентос. В контрольном садке (без рыбы) с 30 V по 6 VI также наблюдалось уменьшение числа личинок

хиროномид со 100 до 65,3% за счет вылета имаго, что имело место и в других садках и что подтверждается нахождением в них куколок хиросомид. С 3 по 6 VI число личинок в садке не изменилось, а к 14 VI вновь упало до 29,3%. Уменьшение численности личинок в садках правильнее сравнивать в процентном отношении, ввиду того, что исходное количество личинок до посадки рыбы было различным, причем максимальное количество было в контрольном садке. Эти различия не были нами преднамеренно подобраны для опытов, но мы вынуждены были их принять за исходные величины.

Если динамику численности личинок сопоставить с динамикой их биомассы за тот же период времени, то оказывается, что в садке без рыбы с 30 V по 3 VI происходило уменьшение величины биомассы хиросомид со 100 до 75,3% (табл. 1, рис. 1, б). С 3 по 14 VI наблюдалось небольшое увеличение биомассы до 78,9%, которое при вылете части хиросомид объясняется ростом тела остальных личинок.

В садке с сазаном с 1 по 6 VI биомасса личинок хиросомид упала со 100 до 13,2%. В садке с лещом наблюдалось уменьшение биомассы с 30 V по 6 VI со 100 до 31%. Таким образом, в садках с сазаном и лещом происходило более резкое падение величины биомассы и численности личинок хиросомид, чем в контрольном садке.

Следовательно, в этих садках, наряду с вылетом хиросомид, действовал фактор выедания личинок рыбами.

С 6 по 14 VI биомасса личинок хиросомид в этих двух садках резко увеличилась при незначительном росте их численности, что следует поставить в связь с уходом рыбы из садков.

В садке с воблой биомасса хиросомид с 3 по 14 VI уменьшилась со 100 до 76,7%. В контрольном садке за этот же период биомасса хиросомид увеличилась до 104,7%. Следовательно, в садке с воблой после 3 VI также наблюдается выедание личинок хиросомид, но менее интенсивное, чем у сазана и леща.

На первом месте по величине выедания личинок хиросомид стоит сазан, далее идет лещ. Выедание воблой выражено еще менее значительно, чем у леща, несмотря на то, что воблы в садке было 21 экземпляр, а сазана и леща — по 4 экземпляра. Суев (5,7) в аквариальных условиях опытов также пришел к выводу, что карп способен проникать на большую глубину, следовательно выедать большое количество личинок хиросомид, чем лещ и плотва.

Таблица 1

Динамика численности и биомассы личинок хиросомид в экспериментальных садках в 1957 г.

Дата взятия проб	Садок 1-й — контроль (без рыбы)			Садок 2-й — 4 сазана (посажены 29 V)			Садок 3-й — 4 леща (посажены 29 V)			Садок 4-й — 21 вобла (посажены 31 V)		
	число личинок на 1 м <sup>2</sup>	биомасса *, г/м <sup>2</sup>	ср. вес личинки, мг	число личинок на 1 м <sup>2</sup>	биомасса *, г/м <sup>2</sup>	ср. вес личинки, мг	число личинок на 1 м <sup>2</sup>	биомасса *, г/м <sup>2</sup>	ср. вес личинки, мг	число личинок на 1 м <sup>2</sup>	биомасса *, г/м <sup>2</sup>	ср. вес личинки, мг
27 V	1100	8,382	7,6	506	2,926	5,8	836	4,708	5,6	550	5,170	9,4
30 V	1650	13,024	7,8	742	4,950	6,3	1144	6,974	6,1			
1 VI				1006	6,458	4,6	880	6,182	7,0	572	3,762	6,6
3 VI	1078	9,812	9,1	550	2,718	4,9	638	6,732	10,6	770	5,478	7,1
6 VI	1078	9,988	9,2	308	0,900	3,2	264	2,167	8,2	462	4,620	10,0
14 VI	484	10,274	21,2	352	4,422	12,5	268	4,705	16,5	264	4,202	15,9

\* Биомасса живых личинок.

Средний вес личинок хиросомид в садке с сазанами с 30 V по 6 VI постепенно уменьшается, тогда как во всех остальных садках он увеличивается (табл. 1). Это показывает, что сазаны, проникая на большую глубину



ну в грунт, выбирают более крупных личинок, тогда как лещ и вобла довольствуются более мелкими личинками, которые, как это показал Ленц<sup>(8)</sup>, находятся в менее глубоких слоях грунта.

Мы сделали попытку рассчитать, какая биомасса личинок хирономид была съедена в каждом садке на рыбо-килограммо-день. По сазану эта величина оказалась равной 1,97 г, по лещу 1,31 г, по вобле 0,18 г. Таким образом, мы получаем еще одно подтверждение того, что максимальную биомассу личинок хирономид выедает сазан; лещ выедает меньшее количество, чем сазан, а вобла — меньше, чем лещ. Эти выводы согласуются с результатами опытов Суетова.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
8 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Е. В. Боруцкий, Тр. лимнол. ст. в Косине, 20 (1935). <sup>2</sup> Е. В. Боруцкий, Зоол. журн., 19, 2 (1940). <sup>3</sup> В. В. Васнецов, Е. Ф. Еремеева и др., Морфологические особенности, определяющие питание леща, воблы и сазана на всех стадиях развития, 1948. <sup>4</sup> Г. С. Карзинкин, Основы биологической продуктивности водоемов, 1952. <sup>5</sup> С. В. Суетов, Тр. лимнол. ст. в Косине, 21 (1937). <sup>6</sup> С. В. Суетов, Там же, 22 (1939). <sup>7</sup> С. В. Суетов, Тр. Всесоюз. гидробиол. общ., 3 (1951). <sup>8</sup> Fr. Lenz, Verhandlungen der Internationalen Vereinigung für theoretische und angewandte Limnologie, 5, 1931.

Н. Б. ЗАВАРЗИНА и А. Е. ПРОЦЕНКО

## О ЛИЗИСЕ КУЛЬТУР *CHLORELLA PYRENOIDOSA* PRINGH.

(Представлено академиком В. Н. Шапшиниковым 4 VI 1958)

При получении массовых культур протококковых водорослей Н. С. Гаевская<sup>(1)</sup> в некоторых своих опытах наблюдала спонтанно возникавший лизис активно развивающихся культур. Лизис всей массы водорослей протекал, как указывает автор, в течение нескольких часов.

Н. С. Гаевская считает, что лизис водорослей может происходить в результате неполного переваривания их в кишечниках зооорганизмов. Мы предполагали, что лизис культур водорослей может быть обусловлен: 1) неорганизованным действием собственных ферментов водорослей при массовом повреждении клеток в культуре, как это предполагала Гаевская; 2) антагонистическим действием продуктов жизнедеятельности бактерий, развивающихся в культуре; 3) действием специфического агента, лизирующего активную культуру водорослей.

Явление лизиса культуры *Chlorella pyrenoidosa* Pringh. удалось наблюдать и нам.

Задачей нашей работы было выяснить причину лизиса культуры хлореллы. Вся работа была проведена с одним штаммом *Chlorella pyrenoidosa* Pringh., который был получен нами из Музея культур водорослей при Пражском университете. Водоросли культивировались на минеральной среде.

Для исследования возможности лизиса водорослей в результате накопления в среде ферментов, освобождающихся из разрушенных клеток, нами были испробованы различные методы.

Исходя из предположений Н. С. Гаевской, мы пытались вызвать лизис, внося в культуру водорослей большие количества коловраток, дафний, личинок хирономид и др. При отмирании и гниломостном распаде зооорганизмов погибали и водоросли, но при последующем заражении этим материалом лизис культуры хлореллы не наблюдался. В качестве метода, освобождающего ферменты из клеточных структур, мы применили искусственное разрушение клеток хлореллы растиранием с кварцевым песком или облучением ультразвуком в течение 35 мин. при 1 600 000 колеб/сек, при этом часть клеток приходила в состояние, сходное по внешним и микроскопическим признакам с теми, которые наблюдались при лизисе. Через неделю после растирания или облучения культуры обычно отмирали, но дальнейшее заражение этой жидкостью здоровых культур не вызывало никаких изменений в их состоянии. Такая же картина наблюдалась и при длительном прогревании культур при 45° и выше.

В дальнейшем мы перешли к изучению культур, где возник спонтанный лизис клеток хлореллы.

Для выяснения антагонистического действия продуктов жизнедеятельности бактерий, развивающихся в этих культурах, из лизатов были выделены на картофельных, мясопептонных и минеральных агаровых средах бактерии, и после пассивирования на указанных средах они вносились в здоровые культуры водорослей. На протяжении 3-месячного совместного культивирования водорослей и бактерий признаков лизиса не наблюдалось.

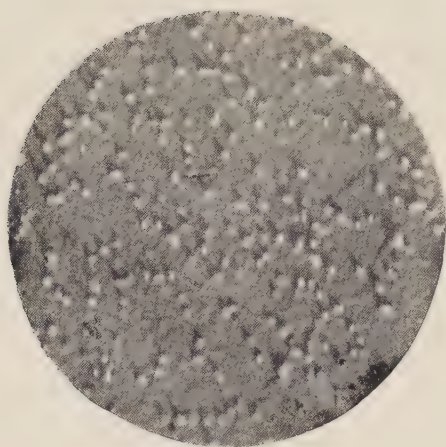


Рис. 1. Электронография культуральной жидкости после лизиса *Chlorella pyrenoidosa*. 23 000  $\times$

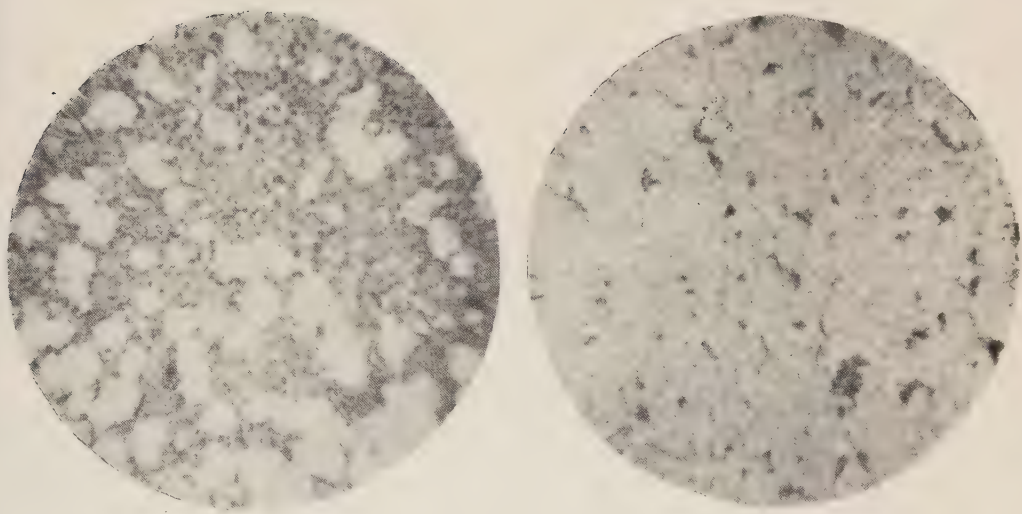


Рис. 2. Действие лизирующего фактора на культуру *Chlorella pyrenoidosa* Pringh на агаровой среде в чашке Петри. Слева культура с внесенным лизатом, справа культура без лизата





Таким образом, не подтвердилось и предположение о значении бактериального загрязнения как возможной причины лизиса водорослей. Исследование культур, погибших в результате спонтанного лизиса, показало, что в них присутствует лизирующий фактор, который при пересевании вызывает лизис здоровых клеток *Chlorella pyrenoidosa*.

Если в нормально развивающуюся культуру *Ch. pyrenoidosa* внести небольшое количество жидкости из культуры, подвергшейся лизису, то в первые сутки в состоянии зараженной культуры не удастся заметить никаких изменений. Через некоторое время обнаруживается посветление культуры и появление хлопьев, в которые сбиваются клетки, после чего, иногда через 1—2 суток, все клетки в культуре отмирают, и в течение нескольких часов проходит полный лизис. При этом культура совершенно теряет свою окраску, а на дне колбы образуется незначительный осадок серо-зеленого цвета при рН лизата равном 8—8,15. При микроскопировании клетки оказываются лишенными хлорофилла, в большинстве своем оптически пустыми или с зернистым содержанием и часто с разорванными оболочками. В такой культуре совершенно не остается клеток, способных к размножению на свежей среде.

Срок наступления лизиса зараженной таким образом культуры зависит от количества внесенного лизата.

Для подтверждения возникшего предположения, что возможной причиной спонтанного лизиса культур *Ch. pyrenoidosa* может быть специфический фактор, по своей природе близкий к вирусам растений, были проведены электронноскопические исследования. Одновременно были поставлены опыты по изучению термостойкости лизирующего фактора, его способности к размножению, способности к адсорбции и прохождению через бактериальные фильтры, а также по изучению его чувствительности к веществам, блокирующим вирусы.

Как видно на рис. 1, в культуре *Ch. pyrenoidosa* после лизиса клеток обнаруживается большое количество сферических частиц, размеры которых колеблются от 30 до 47 м $\mu$  (преобладающая величина частиц 34—38 м $\mu$ ). По своим морфологическим признакам, эти частицы очень похожи на некоторые вирусы высших растений и бактериофаги.

В здоровых культурах подобных частиц обнаружить не удалось. Их не было также в культурах, лизис которых прошел вследствие искусственного разрушения клеток (растирание с песком или облучение ультразвуком).

При развитии клеток хлореллы на агаровых средах, в которые был внесен лизат в разведении 1 : 10, возникали характерные негативные колонии (*taches vierges*), которые представлены на рис. 2. Пересевы из таких участков агара вызывали лизис клеток. Способность к размножению обнаруженного нами фактора хорошо подтверждалась при заражении активной культуры *Ch. pyrenoidosa* из последующих разведений лизата. Были получены следующие данные о времени наступления лизиса клеток *Chlorella pyrenoidosa* Pringh., в зависимости от разведения лизата в питательной среде (среднее из 5 опытов):

Разведение	Время лизиса в сутках	Разведение	Время лизиса в сутках
1 : 1	2	1 : 10 <sup>4</sup>	8—10
1 : 10	4	1 : 10 <sup>5</sup>	8—10
1 : 10 <sup>2</sup>	7	1 : 10 <sup>6</sup>	10
1 : 10 <sup>3</sup>	8	1 : 10 <sup>10</sup>	12

Спыты были поставлены в люминостате в одинаковых условиях при освещении 848 лк и температуре 27°.

Как видно из приведенных выше данных, лизис наступал даже при заражении активной культуры лизатом в разведении 1 : 10<sup>10</sup>. По-

следующие пересевы из этих культур вызывали лизис здоровых клеток.

Конечная активность лизата не зависела от степени разведения посевного материала. Лизаты, полученные при разведениях 1 : 1 и 1 :  $10^{10}$ , имели одинаковую лизирующую активность при последующих испытаниях. Они не теряли своей активности после 2 мес. хранения в лаборатории. Более длительные сроки не были исследованы.

Опыты по изучению термостабильности показали, что прогревание в течение 10 мин. при температуре выше  $60^{\circ}$  инактивирует лизат хлореллы; по этому свойству лизирующей фактор близко подходит к вирусам растений.

Нами были проведены опыты по изучению влияния температуры на скорость протекания лизиса в культурах *Chlorella pyrenoidosa*. Опыты были поставлены при разных температурах с одной и той же культурой. При  $27^{\circ}$  лизис клеток наступил через 2 суток, после заражения лизатом в концентрации 1 : 3, а при  $4^{\circ}$  — через 18 суток. Расчет температурного коэффициента показывает, что  $Q_{10} = 2,5$ , т. е. что лизирующий фактор реагирует на изменения температуры согласно тем же закономерностям, как и большинство живых организмов.

Лизирующий фактор обладает сильно выраженной способностью к адсорбции. Введение в культуру *Chlorella pyrenoidosa* лизата (1 : 1), подвергнувшегося встряхиванию с активированным углем на качалке в течение 2 час., не вызывало лизиса клеток в продолжении 25 суток (после этого опыт был закончен). Отфильтрованный от лизата уголь был разделен на две порции. одна была перенесена в здоровую культуру сразу же после фильтрации, еще мокрой, другая порция предварительно была высушена на воздухе. В обоих случаях лизис клеток наступил через 6 суток.

Далее, нами была изучена способность частиц проходить через бактериальные фильтры: мембранные, асбестовые и свечи Шамберлана.

Лизат культуры хлореллы был профильтрован через мембранный фильтр № 3 с пораи 0,3  $\mu$ . Как показало электронноскопическое исследование, частицы проходят через мембранный фильтр № 3 в значительном количестве. Свечи Шамберлана или асбестовый фильтр сильно адсорбируют сферические частицы, и в течение 20 дней после заражения культуры хлореллы таким фильтратом нам не удалось наблюдать ее лизиса.

Способность частиц адсорбироваться на пористой поверхности свечи Шамберлана, на активированном угле и на живых клетках хлореллы также характерна для многих вирусов растений.

Одной из особенностей вирусов, как указано в работах В. Л. Рыжкова с сотр. ( ), является их большая чувствительность к риванолу, акрихину и некоторым красителям, которые связывают вирус и снижают его активность.

Аналогичное явление наблюдалось при внесении в культуру хлореллы одновременно с лизатом раствора риванола (1 мг/л). В наших опытах такие культуры не лизировались и оставались еще вполне здоровыми через 20 суток после того, как погибли клетки в параллельных культурах, без риванола.

Обнаруженный нами фактор, по-видимому, специфичен в отношении хлореллы, так как при соответствующем заражении культуры *Scenedesmus obliquus* и *Sc. bijugatus* не погибали в течение 40 суток после заражения их лизатом, хотя клетки сбивались в комки и оседали на дно.

Лизис клеток различных видов *Chlorella* наступал в разные сроки, при той же концентрации лизата в среде: *Chlorella pyrenoidosa* через 4 суток, *Ch. vulgaris* через 6 суток, *Ch. ellipsoidea* через 20 суток.

Поскольку в настоящее время нам еще не удалось провести опыты, где лизис клеток *Ch. pyrenoidosa* прошел бы в отсутствии бактериальных организмов, то остается не ясным: 1) являются ли бактерии переносчиками лизирующего агента; 2) просто ли они присутствуют в культуре, не принимая участия в лизисе хлореллы; 3) не протекает ли лизис в две фазы.



Вначале лизируются какие-то специфические бактерии, которых нам не удалось обнаружить, и уже затем хлорелла.

Несмотря на это, все вышесказанное дает основание считать что исследованный нами лизис в культурах *Ch. pyrenoidosa* Pringh. обусловливается лизирующим агентом, специфическим к протококковым водорослям рода *Chlorella* и сходным по своим свойствам с вирусами и фагами.

Институт микробиологии  
Академии наук СССР

Поступило  
28 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. С. Гаевская, Сборн. памяти акад. С. А. Зернова, Изд. АН СССР, 1948.  
<sup>2</sup> [В. Л. Рыжков, В. А. Смирнова, Микробиология, 17, № 3 (1948).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

А. Ф. КЛЕШНИН, И. А. ШУЛЬГИН и М. М. БОКОВАЯ

**ОБ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ И СВЯЗАННОЙ ВОДЕ РАСТЕНИЙ**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 21 VI 1958)

В настоящем сообщении излагаются результаты определения связанной воды по удельной теплоемкости тканей растений. Известно, что удельная теплоемкость свободной воды равняется 1, а льда и кристаллизационной воды 0,5 кал/г·град. Неоднократные определения этой величины для воды,

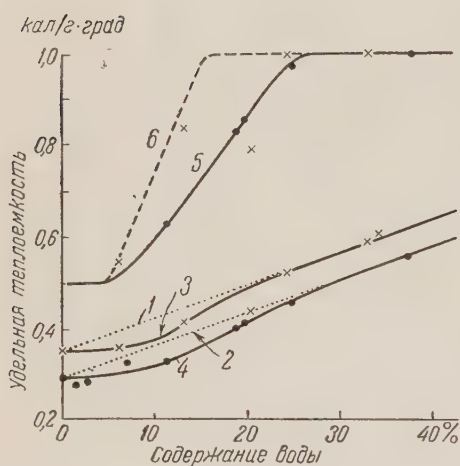


Рис. 1

Рис. 1. Удельная теплоемкость семян кукурузы (*Zea mays*) и гороха (*Pisum sativum*): 1 — семена гороха при отсутствии связанной воды, 2 — семена кукурузы при отсутствии связанной воды, 3 — семена гороха при наличии связанной воды, 4 — семена кукурузы при наличии связанной воды, 5 — средняя удельная теплоемкость воды семян гороха и кукурузы, 6 — истинная удельная теплоемкость воды семян гороха и кукурузы

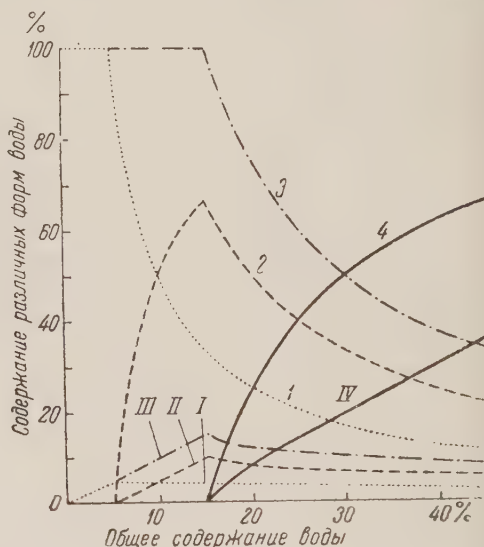


Рис. 2

Рис. 2. Содержание воды в семенах кукурузы и гороха. 1, I — плотно связанная вода, 2, II — рыхло связанная вода, 3, III — вся связанная вода, 4, IV — свободная вода. 1 — 4 в процентах к общему содержанию воды, I — IV — в процентах к общему весу семян

связанной различными коллоидами (гумус, крахмал, желатин, гуммиарабик), также показывают, что по мере уменьшения в коллоиде содержания воды удельная теплоемкость ее постепенно падает от 1 до 0,5 кал/г·град (1-6). Это обстоятельство позволяет использовать названную величину как показатель различного состояния воды и разработать метод определения различных форм воды в растении, исходя из принципа аддитивности.

В наших опытах определение удельной теплоемкости производилось калориметрически в дьюаровских сосудах в керосине (для семян кукурузы (*Zea mays*) и гороха (*Pisum sativum*)) или в воде (для листьев различных эко-типов растений). Результаты приведены в табл. 1—4 и на рис. 1—3.

Таблица 1

Удельная теплоемкость и связанная вода листьев мезофитов

Вид растения	Общее содерж. воды в % к весу листьев	Содержание связан- ной воды		Удельная теплоемкость в кал/г·град	
		в % к ве- су листьев	в % к общ. содерж. воды	листьев	воды в листьях
Шиповник ( <i>Rosa rugosa</i> )	54,8	—	—	$0,745 \pm 0,044$	1,025
Боярышник ( <i>Crataegus</i> sp.)	58,5	9,90	16,92	$0,689 \pm 0,081$	0,951
Виноград ( <i>Vitis vinifera</i> )	79,2	25,50	32,13	$0,776 \pm 0,026$	0,894
Инжир ( <i>Ficus carica</i> )	81,3	69,60	85,80	$0,768 \pm 0,025$	0,869
Цинерария ( <i>Cineraria mariti- ma</i> )	85,5	33,00	38,70	$0,793 \pm 0,020$	0,871
Пеларгония ( <i>Pelargonium zo- nale</i> )	86,0	6,30	7,32	$0,876 \pm 0,029$	0,965
Сельдерей ( <i>Apium graveolens</i> )	87,2	44,40	51,00	$0,767 \pm 0,016$	0,834
Капуста ( <i>Brassica oleifera</i> var. <i>acephala</i> )	88,4	17,40	19,68	$0,865 \pm 0,038$	0,935
Томаты ( <i>Solanum lycopersi- cum</i> )	90,5	18,90	20,88	$0,874 \pm 0,032$	0,904
Лук-порей ( <i>Allium porrum</i> )	91,2	24,30	26,70	$0,860 \pm 0,017$	0,911
Подсолнечник ( <i>Helianthus</i> sp.)	91,3	20,10	22,02	$0,875 \pm 0,049$	0,926
Табак ( <i>Nicotiana affinis</i> )	93,2	38,40	41,25	$0,837 \pm 0,017$	0,875
Салат ( <i>Cichorium endivia</i> )	95,8	28,80	30,00	$0,876 \pm 0,015$	0,900
Лук ( <i>Allium cepa</i> )	96,0	27,90	29,10	$0,880 \pm 0,024$	0,904
Среднее . . . . .	84,2	28,02	32,46	$0,820 \pm 0,054$	0,912

Таблица 2

Удельная теплоемкость и связанная вода ксероморфных листьев вечнозеленых растений

Вид растения	Общее содерж. воды в % к весу листьев	Содержание связан- ной воды		Удельная теплоемкость в кал/г·град	
		в % к ве- су листьев	в % к общ. содерж. воды	листьев	воды в листьях
Пальма ( <i>Chamaerops humilis</i> )	39,0	—	—	$0,661 \pm 0,019$	1,174
Саговник ( <i>Encephalartos vil- losus</i> )	46,2	—	—	$0,703 \pm 0,024$	1,148
Саговник ( <i>Ceratosomia mexi- cana</i> )	47,7	12,30	25,83	$0,610 \pm 0,027$	0,917
Трахикарпус ( <i>Trachicarpus</i> <i>fortunei</i> )	52,8	—	—	$0,726 \pm 0,026$	1,043
Ель ( <i>Picea excelsa</i> )	54,4	15,60	28,68	$0,644 \pm 0,031$	0,904
Камелия ( <i>Camellia japonica</i> )	65,1	10,80	16,62	$0,731 \pm 0,023$	0,947
Лимон ( <i>Citrus limon</i> )	69,8	29,70	42,60	$0,700 \pm 0,016$	0,859
Аукуба ( <i>Aucuba japonica</i> )	71,5	7,20	10,08	$0,786 \pm 0,018$	0,972
Панданус ( <i>Pandanus Sanderi</i> )	84,9	22,20	26,19	$0,825 \pm 0,024$	0,913
Среднее . . . . .	59,0	16,29	24,99	$0,709 \pm 0,048$	0,985

Опыты показывают, что удельная теплоемкость абсолютно сухих семян кукурузы равняется 0,295, а гороха 0,353 кал/г·град.; по мере увеличения содержания воды в семенах она постепенно возрастает, достигая при 45 % влажности семян величины 0,61—0,67 кал/г·град (рис. 1, 3 и 4). При вы-соком содержании воды удельная теплоемкость семян возрастает линейно (рис. 1, 1 и 2), а при низкой влажности (до 25 %) значительно отклоняется



Таблица 3

Удельная теплоемкость и связанная вода листьев водных растений

Вид растения	Общее содерж. воды в % к ве- су листьев	Содержание связан- ной воды		Удельная теплоемкость в кал/г·град	
		в % к ве- су листьев	в % к общ. содерж. воды	листьев	воды в листьях
Тростник ( <i>Saccharatum offi- cinatum</i> )	72,9	—	—	$0,835 \pm 0,025$	1,021
Лазия ( <i>Lasia spinosa</i> )	85,1	11,70	13,77	$0,895 \pm 0,037$	0,995
Эйхгорния ( <i>Eichhornia cras- sipes</i> )	85,6	1,80	2,13	$0,898 \pm 0,029$	0,995
Понтедерия ( <i>Pontederia cor- data</i> )	86,5	7,50	8,70	$0,885 \pm 0,023$	0,973
Калоказия ( <i>Calocasia anti- quarum</i> )	88,8	—	—	$0,928 \pm 0,029$	1,005
Кувшинка ( <i>Nymphaea capen- sis</i> )	90,9	—	—	$0,960 \pm 0,014$	1,024
Кувшинка ( <i>Nymphaea coeque- lea</i> )	91,7	0,90	0,99	$0,942 \pm 0,027$	0,998
Сальвиния ( <i>Salvinia natans</i> )	96,5	16,80	17,43	$0,918 \pm 0,043$	0,928
Среднее . . . . .	87,2	7,74	8,61	$0,908 \pm 0,029$	0,992

Таблица 4

Удельная теплоемкость и связанная вода листьев суккулентов

Вид растения	Общее содерж. воды в % к ве- су листьев	Содержание связан- ной воды		Удельная теплоемкость в кал/г·град	
		в % к ве- су листьев	в % к общ. содерж. воды	листьев	воды в листьях
Молочай ( <i>Euphorbia grandi- dens</i> )	92,3	8,40	9,12	$0,921 \pm 0,023$	0,972
Очиток ( <i>Sedum sp.</i> )	93,3	—	—	$0,974 \pm 0,017$	1,020
Опунция ( <i>Opuntia lampassii</i> )	93,6	1,20	1,29	$0,953 \pm 0,014$	0,994
Агава ( <i>Agave americana var- iegata</i> )	93,9	—	—	$0,968 \pm 0,032$	1,050
Толстянка ( <i>Crassula arbores- cens</i> )	94,0	—	—	$0,979 \pm 0,020$	1,020
Филлокактус ( <i>Phyllocactus hybrida</i> )	95,1	5,70	6,00	$0,950 \pm 0,018$	0,982
Толстянка ( <i>Crassula aenium</i> )	95,3	4,20	6,63	$0,950 \pm 0,025$	0,983
Среднее . . . . .	93,9	5,40	5,76	$0,956 \pm 0,014$	1,003

от прямой. Подобное отклонение означает, что средняя удельная теплоемкость воды  $C_w$ , определяемая по формуле

$$C_w = \frac{C_f - C_m(1-W)}{W}, \quad (1)$$

не является постоянной, а сильно изменяется в зависимости от влажности семян (рис. 1, 5).

Математический анализ кривой изменения средней удельной теплоемкости воды при изменении содержания воды в семенах показывает, что истинная удельная теплоемкость воды возрастает от 0,5 до 1 кал/г·град уже в пределах изменения влажности семян от 5 до 15% (рис. 1, 6).

Все вышеизложенное позволяет сделать заключения, что: 1) в тканях

растений содержится по крайней мере три формы воды: плотно связанная (с удельной теплоемкостью 0,5 кал/г·град.), рыхло связанная (с удельной теплоемкостью от 0,5 до 1 кал/г·град.) и свободная вода (с удельной теплоемкостью 1 кал/г·град.); 2) соотношение плотно и рыхло связанной воды в семенах равно 1 : 2 (рис. 2); 3) прорастание семян начинается лишь при появлении свободной воды. Иными словами, уравнение аддитивности применительно к тканям растений, если исходить из физической неоднородности воды, приобретает вид:

$$C_f = C_w(W - 3H) + C_{h_1} \cdot H + C_{h_2} \cdot 2H + C_m(1 - W). \quad (2)$$

Здесь  $H$  и  $2H$  — соответственно содержание плотно и рыхло связанной воды (в %),  $C_{h_1}$  — удельная теплоемкость плотно связанной воды, а  $C_{h_2}$  — средняя удельная теплоемкость рыхло связанной воды (0,75 кал/г·град.).

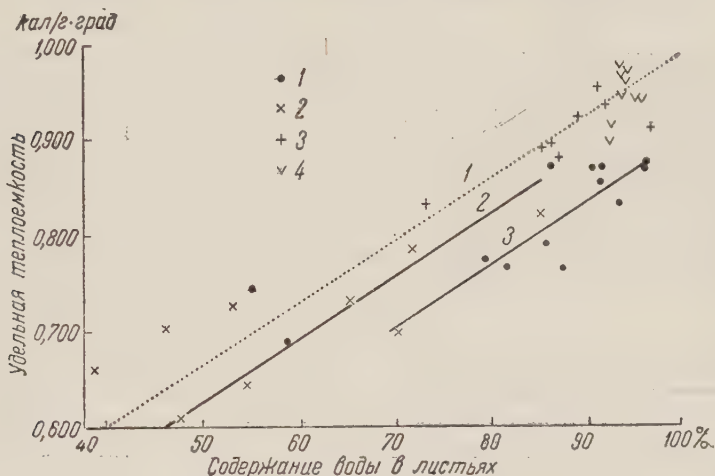


Рис. 3. Удельная теплоемкость листьев растений в зависимости от содержания воды в листьях: 1 — мезофиты, 2 — растений с ксероморфными листьями, 3 — гигрофиты, 4 — суккуленты

Отсюда следует, что содержание плотно связанной воды  $H$  и (и соответственно рыхло связанной воды  $2H$ ) может быть определено по формуле:

$$H = [W + C_m(1 - W)] - C_f. \quad (3)$$

Пользуясь этой формулой, мы произвели определение связанной воды в листьях различных экотипов растений. Результаты приведены в табл. 1—4.

Опыты показывают, что максимальное содержание плотно и рыхло связанной воды наблюдается в листьях мезофитов (32,46 %, табл. 1) и вечнозеленых растений — ксерофитов (24,99 %, табл. 2), а минимальное — у гигрофитов (8,61 %, табл. 3) и суккулентов (5,76 %, табл. 4).

Удельная теплоемкость нормальных живых листьев также зависит от экологической принадлежности растений (рис. 3); она минимальна у ксерофитов (0,709, табл. 2), возрастает у мезофитов (0,820, табл. 1) и гигрофитов (0,908, табл. 3) и достигает максимального значения у суккулентов (0,956 кал/г·град, табл. 4).

Институт физиологии растений им. К. А. Тимирязева  
Академии наук СССР

Поступило  
21 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> П. И. Андрианов, Докл. ВАСХНИЛ, в. 2, 71 (1936). <sup>2</sup> П. И. Андрианов, Тр. Инст. мерзлотовед. АН СССР, 3, 5 (1946). <sup>3</sup> П. И. Андрианов, ДАН, 66, № 2, 219 (1949). <sup>4</sup> А. О. Котиков, Колл. журн., 2, в. 4, 293 (1936). <sup>5</sup> С. М. Скуратов, М. С. Шкиров, ДАН, 53, № 7, 631 (1946). <sup>6</sup> Л. Б. Смолина, Колл. журн., 7, в. 5, 459 (1941).

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

Е. И. РАТНЕР и И. Н. ДОБРОХОТОВА

**К ПОЗНАНИЮ ПРИРОДЫ ВЛИЯНИЯ ВИТАМИНОВ  
НА СИНТЕТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КОРНЕЙ ПРИ УСВОЕНИИ  
РАСТЕНИЕМ МИНЕРАЛЬНОГО АЗОТА**

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 19 VI 1958)

Среди веществ высокой физиологической активности, постоянно образующихся в почве в процессе жизнедеятельности почвенных микроорганизмов, видное место принадлежит витаминам, особенно витаминам группы В<sup>(1)</sup>. Как было показано ранее<sup>(2)</sup>, вносимые в корнеобитаемую среду витамины группы В легко поглощаются корнями и с пасоккой передаются в надземные органы. При этом у молодых растений кенафа они сосредотачивались главным образом в листьях и особенно в корнях, т. е. в тех основных «лабораториях», в которых, по современным представлениям, наиболее интенсивно протекают процессы обмена веществ.

Таблица 1

Изменения в содержании витаминов группы В и общего азота в различных органах гороха под влиянием инокуляции семян клубеньковыми бактериями

Состояние растений и анализируемые органы	Витамины в γ на 1 г сухого вещества						Общий азот в % на сух. вещ.	
	пиродоксин		тиамин		пантотеновая кисл.			
	контр. раст.	инокулир. раст.	контр. раст.	инокулир. раст.	контр. раст.	инокулир. раст.	контр. раст.	инокулир. раст.
Вегетирующие растения								
Листья	5,8	6,6 (114)*	6,2	6,2 (100)	6,7	6,7 (100)	1,61	3,96 (246)
Стебли	5,4	4,1 (79)	5,0	2,2 (44)	3,7	3,6 (97)	0,96	1,47 (153)
Корни	8,2	25,0 (305)	0,8	4,0 (500)	1,0	7,5 (150)	2,00	2,87 (143)
Цветущие растения								
Листья	5,0	5,8 (116)	8,4	8,9 (100)	5,0	6,7 (134)	1,75	2,81 (161)
Стебли	2,9	4,1 (141)	3,0	1,8 (60)	5,2	10,0 (192)	0,91	1,17 (129)
Корни	6,9	33,7 (488)	1,0	2,5 (260)	5,2	25,0 (373)	2,42	2,91 (120)

\* В скобках везде — процент к контролю.

Указанный характер распределения витаминов при обогащении ими растений из внешней среды подтвердился в дальнейшем и в опытах с горохом, в которых обогащение растений витаминами осуществлялось за счет жизнедеятельности клубеньковых бактерий (табл. 1).

Горох «Московский 572» выращивался в полустерильных песчаных культурах. Контрольные (не инокулированные) растения получали азот в минеральной форме (полная питательная смесь Прянишникова). Они совершенно были лишены клубеньков. Инокулярованные растения получали лишь 1/30 дозы азота по норме Прянишникова. Они имели хорошо развитые клубеньки на корнях.

Для определения содержания витаминов растения были взяты в анализ до цветения и после начала цветения. В первый срок сухой вес растений составлял в среднем 9,5 г на сосуд у контрольных и 10,3 г у инокулированных растений. Во второй срок соответственно 11,9 и 16,0 г на сосуд. Методы определения витаминов те же, что применялись ранее<sup>(2)</sup>. Наряду с витаминами в растениях определялся также общий азот (по Кьельдалю).



Как видно из табл. 1, под влиянием клубеньковых бактерий содержание всех трех витаминов резко возрастало именно в корнях, и оно отнюдь не следовало за возрастанием содержания общего азота, которое в наибольшей степени обнаруживалось в листьях.

Таким образом, как при прямом обогащении витаминами небобовой культуры (кенаф), так и при обогащении ими бобовой культуры за счет жизнедеятельности клубеньковых бактерий корни растений обнаруживают свойства некоторого депо, в котором витамины группы В сосредотачиваются в наибольшей мере.

В связи с этим представляется необходимым выяснение вопроса о влиянии витаминов на жизнедеятельность самих корней, в частности на их метаболические функции. Нами ранее было показано (<sup>2</sup>), что под влиянием витаминов группы В резко усиливается синтетическая активность корней подсолнечника при усвоении им нитратного азота, что выражается, в частности, в усиленном образовании и подаче с пасок аминокислот, в первую очередь аланина и глютаминовой кислоты.

Для выяснения природы этого явления нами ставилась задача проследить за влиянием витаминов на переработку минерального азота в корнях в случае замены нитратного азота аммонийным при тех же условиях pH. Ввиду различной скорости поглощения растениями нитратного и аммонийного азота, опыты повторялись в разное время с последовательным уменьшением дозы аммонийного азота по отношению к нитратному, с целью получения ответа на поставленный выше вопрос при близких величинах общего азота, подаваемого с пасок, в случае нитратной и в случае аммонийной формы азота во внешней среде.

Во всех опытах растения кукурузы сорта «Белоярое пшено» предварительно выращивались на питательной смеси Кнопа с резко пониженным содержанием азота. Через 40—45 дней, когда запасы азота были исчерпаны и на растениях стали ясно заметны признаки азотного голодания, растения переносились на свежий раствор Кнопа с полной дозой нитратного азота в виде  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  или же аммонийного азота в форме  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , даваемого в дозах 1/1, 1/2 или 1/3 по отношению к нитратному азоту. Реакция растворов во всех случаях доводилась до pH 5,5. В каждом опыте имелись две серии сосудов — без добавления витаминов и с добавлением тиамина, пиридоксина, рибофлавина и никотиновой кислоты по 3 мг каждого на сосуд емкостью в 3 л.

Немедленно после перенесения растений на опытные растворы надземная масса срезалась и на пенек надевались простерилизованные приемники для пасоки, которая собиралась в течение 24 час. В пасоке определялись нитратный азот по Гранваль — Ляжу, аммонийный азот в чашках Конвея и амидный и аминный азот капельным методом по Бояркину.

Данные этих анализов, сведенные в табл. 2, представляют интерес во многих отношениях.

Во-первых, из них вытекает, что классические данные Д. Н. Прянишникова (<sup>3</sup>) о более энергичном поглощении растениями аммонийного азота по сравнению с нитратным находят подтверждение и в данных по интенсивности подачи корнями азота с пасок за счет этих двух источников. Даже при уменьшении концентрации аммонийного азота во внешнем растворе в два раза по сравнению с нитратным содержание общего азота в пасоке растений, подкормленных аммонийным азотом, в  $2\frac{1}{2}$  раза превосходит содержание его в пасоке растений, подкормленных нитратным азотом.

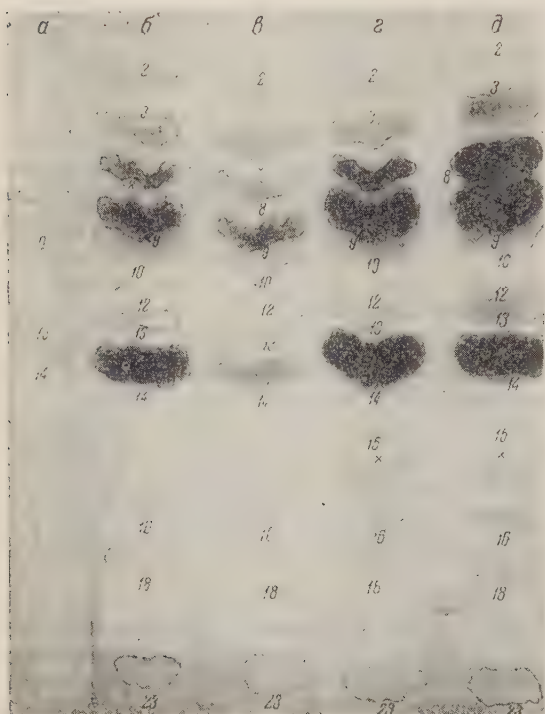
Во-вторых, из этих данных вытекает резко различная активность корней кукурузы в переработке аммонийного и нитратного азота. Если в первом случае на долю аминного и амидного азота приходится 60,1; 78,8 и 79,3% от общего содержания азота в пасоке, то во втором на долю этих форм азота приходится лишь 34,7; 53,8 и 35,3% (серия сосудов без витаминов); остальной азот подается с пасок в минеральной форме.

Наконец, из данных табл. 2 вытекает, что отмеченное нами ранее в

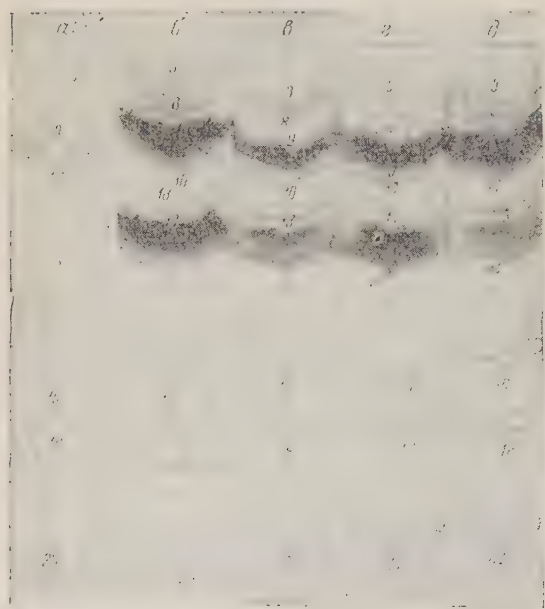
опытах с подсолнечником и вновь подтвержденное во всех трех рассматриваемых сейчас опытах с кукурузой резко выраженное влияние витаминов на усиление синтетической активности корней при переработке поглощенного извне минерального азота имеет место лишь в случае нитрата как источника азота.

Когда же азот поступает в корни в форме аммония, то синтетическая активность корней, учитываемая по интенсивности переработки минерального азота в аминные и амидные формы, не претерпевает заметных изменений под влиянием витаминов.

Это обстоятельство позволяет допустить, что под влиянием витаминов стимулируется активность ферментных систем, обеспечивающих более энергичное протекание первого этапа, совершенно необходимое для синтеза органических соединений азота за счет нитратной его формы, — восстановления последней в аммиак. Когда же этот этап обеспечен, что, в



А



Б

Рис. 1. Влияние витаминов на содержание аминокислот в пасоке при подкормке растений нитратным и аммонийным азотом. Растворитель: смесь из бутанола, уксусной кислоты и воды в отношении 4 : 1 : 5. Идентификация аминокислот проводилась при помощи метчиков и при помощи цветных реакций с изатинном. А — аммонийный азот давался растениям в равных количествах с нитратным, Б — аммонийный азот давался растениям в дозе 1/3 от нитратного. а — растения контрольные (не подкормленные); а—д — подкормленные; б — нитратным азотом и витаминами, в — нитратным азотом без витаминов, г — аммонийным азотом и витаминами, д — аммонийным азотом без витаминов. Аминокислоты: 2 — цистин, 3 — лизин и аспарагин, 8 — аспарагиновая кислота, 9 — глютамин, 10 — серин и гликокол, 12 — глютаминная кислота, 13 — треонин, 14 — аланин, 15 — пролин, 16 — тирозин, 18 — валин, 23 — лейцин

частности, выражается в значительном повышении под влиянием витаминов содержания в пасоке растений, подкормленных нитратом, также и аммонийного азота, то уровень синтеза в корнях аминного и амидного азота за

Таблица 2

Влияние витаминов группы В на переработку корнями кукурузы нитратного и аммонийного азота

№ опыта	Вариант опыта	Содержание разных форм азота в мг на 10 мл пасоки				
		нит- ратно- го	аммо- нийно- го	амин- ного и амид- ного	сумма*	аминного и амидного в % от суммы
1	Аммонийный азот в равных количествах с нитратным					
	Контроль (без подкормки)	0	0	0,060	0,060	—
	Подкормка нитратным азотом	0,920	0,170	0,584	1,674	34,7
	То же + витамины	0,104	0,421	1,170	1,695	69,2
	Подкормка аммонийным азотом	0	2,072	3,121	5,193	60,1
2	То же + витамины	0	1,131	2,342	3,473	67,4
	Аммонийный азот давался в дозе 1/2 от нитратного					
	Контроль (без подкормки)	0	0	0,151	0,151	—
	Подкормка нитратным азотом	0,566	0,108	0,784	1,758	53,8
	То же + витамины	0,371	0,220	1,572	2,163	72,7
3	Подкормка аммонийным азотом	0	0,843	3,126	3,969	78,8
	То же + витамины	0	0,851	2,343	3,343	73,4
	Аммонийный азот давался в дозе 1/3 от нитратного					
	Контроль (без подкормки)	0	0,022	0,081	0,103	—
	Подкормка нитратным азотом	1,304	0,152	0,793	2,244	35,3
	То же + витамины	1,561	0,252	1,573	3,382	46,4
	Подкормка аммонийным азотом	0	0,411	1,573	1,981	79,3
	То же + витамины	0	0,321	1,104	1,423	78,6

\* Нитритного азота в пасоке не обнаружено

счет нитратного приближается к уровню, характерному для растений, подкормленных аммонийным азотом.

В табл. 2 обращает на себя внимание и то, что под влиянием витаминов общее поступление азота в пасоку по нитратному питанию заметно усиливается (в двух опытах из трех) или остается без изменений (в одном опыте), по аммонийному же во все случаях снижается, — при этом чем выше доза аммонийного азота, тем сильнее снижение. Если учесть, что при равной дозе аммонийного азота и нитратного с пасоккой подаются в надземные органы значительные количества оставшегося непереработанным аммиака, то в этих условиях некоторое снижение под влиянием витаминов интенсивности подачи азота с пасоккой может в ряде случаев (при мало благоприятных условиях для дальнейшей переработки этого аммиака в листьях) расцениваться как положительное явление.

Помимо учета разных форм азота в пасоке, влияние витаминов на синтетическую активность корней учитывалось также и по анализу содержания в пасоке аминокислот методом бумажной хроматографии. На рис. 1, А приводятся хроматограммы для опыта № 1, а на рис. 1, Б — для опыта № 3 (см. табл. 2).

На хроматограммах ясно подтверждаются основные положения, сформулированные выше на основе данных учета разных форм азота в пасоке: более низкий уровень образования аминокислот в корнях по нитратному азоту (без витаминов), чем по аммонийному, и значительное повышение его под влиянием витаминов. В предыдущих опытах с подсолнечником это повышение шло, главным образом, за счет синтеза аланина и глютаминовой кислоты. В рассматриваемых же опытах с кукурузой усиление синтеза аминокислот в корнях шло преимущественно за счет аланина и глютамина.

Усиление образования аланина под влиянием витаминов отмечается и по низкой дозе аммонийного азота (опыт № 3).

Институт физиологии растений им. К. А. Тимирязева  
Академии наук СССР

Поступило  
18 VI 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. Н. Мейсель, Функциональная морфология дрожжевых организмов, Изд. АН СССР, 1950; Усп. биол. хим., 1, 390 (1950). <sup>2</sup> Е. И. Ратнер, И. Н. Доброхотова, Физиол. раст., 3, в. 2, 101 (1956). <sup>3</sup> Д. Н. Прянишников, Азот в жизни растений и в земледелии СССР, Избр. соч., Изд. АН СССР, 1, 1951.



К. Б. ГОРОДКОВ

## HELOMYZIDAE (DIPTERA) КАК СИНАНТРОПЫ В УСЛОВИЯХ СЕВЕРА ЯКУТСКОЙ АССР

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 24 V 1958)

Двукрылые сем. Helomyzidae распространены в жилищах человека очень широко (например *Oecotha fenestralis* Fall.), однако численность их, как правило, невелика, вследствие чего они обычно не включаются в число синантропов. Как указывает А. А. Штакельберг <sup>(1)</sup>, на севере синантропные двукрылые изучены еще очень слабо. Во время работы автора летом 1957 г. в тундре и лесотундре севера Якутской АССР выяснилось, что здесь Helomyzidae встречаются в значительном количестве около домов и в жилых помещениях и являются типичными синантропами.

*Neoleria prominens* Becker <sup>(2)</sup> — один из самых массовых видов синантропных мух севера Якутии. Черни <sup>(3)</sup> считает ее синонимом *Neoleria tibialis* Zett., что, однако, еще требует доказательств, так как описание Цеттерштедта <sup>(4)</sup> недостаточно для точного определения. Главным образом в окрестностях Тикси были встречены экземпляры, соответствующие описанию *Neoleria rotundicornis* Mall. <sup>(5)</sup>, с очень большим третьим члеником усиков, желтовато-красными ногами, плеврами и гипопигием, а также типичные *N. prominens* и промежуточные по своим признакам формы. Изменчивость вообще очень велика. Изучение гениталий самцов не дало надежных отличий. По-видимому, *N. rotundicornis* нужно считать синонимом *N. prominens*. Материал сравнивался с котипами Беккера (2 ♀ ♀). Последний отмечал этот вид для низовий Лены <sup>(6)</sup>.

*N. prominens* была встречена в каждом населенном пункте в низовьях рр. Лены и Яны. Она была многочисленна и во временном поселке Чай-Тумусской экспедиции, который существует лишь несколько лет (Оленекская протока р. Лены). В Тикси и особенно в Кюсюре мухи иногда скапливались в уборных в количестве нескольких десятков и даже сотен особей. Относительно часто этот вид встречается и в домах на окнах, которые, однако, открываются редко (если вообще открываются,) и поэтому мух в помещениях много меньше, чем в аналогичных условиях в средней полосе Европейской части СССР. Вокруг Тикси *N. prominens* посещает цветы *Lloydia serotina* (L.) Rchb., *Caltha arctica* R. Br., *Saxifraga hirculus* L., *Chrysosplenium alternifolium* L., *Dryas punctata* Jus., *Diapensia obovata* (F. Schmidt) Nakai, *Gentiana algida* Pall., *Pedicularis Oederi* Vahl. и, вероятно, многие другие. Здесь же нередко происходит и спаривание, которое длится часами и не прерывается при падении температуры до +4°. Вообще копуляцию можно наблюдать в любом месте, где встречается эта муха.

Сборы кошением в поселках (Тикси — арктическая тундра, Кюсюр — граница леса) и около них, особенно вблизи помоек, дают много особей *N. prominens*, однако по мере удаления от населенного пункта число их падает. В ненарушенных биоценозах ее удавалось ловить на трупах животных, в гнезде сапсана (*Falco peregrinus* Tunst.). В. И. Капитонов пой-

мал *N. prominens* на помете черношапочного сурка (*Marmota camtschatica* Pall.). Таким образом, вокруг человеческого жилья концентрируется вид, численность которого в нетронутой природе относительно низка.

Ю. И. Чернов наблюдал на Югорском полуострове размножение *N. prominens* (определение наше) на остатках павших оленей и собирал ее на окнах в домах (Югорский полуостров, о. Вайгач).

Представители рода *Leria* встречаются значительно реже, и вне связи с человеком собирать их не удалось, хотя общее число собранных автором двукрылых достигает 6000 экземпляров, причем основная их масса была поймана в том или ином удалении от поселков в различных растительных ассоциациях лишайничного редколесья, равнинных и горных тундр. Однако было бы неправильным считать этих представителей рода *Leria* облигатными синантропами. Вероятно, они встречаются и независимо от человека, но в малом количестве. Интересно отметить, что не была встречена *Leria serrata* L., обычная на севере лесной и юге тундровой зон Европейской части СССР.

*Leria pleuralis* Beck., описанная из устья Лены<sup>(6)</sup>, наблюдалась в низовьях Яны, в Казачьем на стенах уборной и в Нижне-Янске на окнах. Один самец пойман на окне в окрестностях Тикси. В сборах самцы (32 экземпляра) несколько преобладают над самками (19 экземпляров).

*Leria maculipennis* Beck. встречена в окрестностях Тикси на окнах охотничьей избушки, удаленной от поселка на 12 км (оз. Севастьян). Домик большую часть времени пустует и в температурном отношении мало отличается от окружающей тундры. Единичные экземпляры пойманы в Тикси, в домах на окнах и в Казачьем — на стенах уборной.

*Oecotha fenestralis* Fall. была встречена только однажды в Чекуровке (низовье р. Лены), на окнах. Нужно отметить, что эти экземпляры, так же как и материал с Новой Земли, более или менее подходят под описание *Oe. fidelis* Curran с. о. Врангеля<sup>(7)</sup>, которая, таким образом, является — самое большое — северным подвидом этого широко распространенного вида. В. И. Капитонов поймал одного самца в норе черношапочного сурка в окрестностях Тикси.

Вне связи с человеком были отмечены только два вида *Helomyzidae*. У *Oecotha aristata* Mall. в норах черношапочного сурка, по-видимому, протекает весь цикл. В окрестностях Тит-Ары удалось наблюдать выход имаго из пупария, в норе у входа. Как показывают материалы В. И. Капитонова, — это обычный обитатель нор сурка на севере Якутии.

*Ornitholeria* sp. собрана в гнезде сапсана в окрестностях Тикси в состоянии копуляции. Таким образом, *Helomyzidae* оказались связанными с человеком или позвоночными животными.

Все синантропные виды широко распространены на севере, а *Oe. fenestralis* — по всей территории СССР. Будучи хорошо приспособленными к условиям жизни в Арктике вообще, они встречают особенно благоприятные условия вблизи жилищ человека. Это явление наблюдается, по-видимому, кроме Якутии и в других районах Севера. У большинства обычных в умеренных странах синантропных двукрылых по мере продвижения на север численность падает или же они совсем исчезают. В этих условиях *Helomyzidae* становятся одними из основных синантропов.

Зоологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
4 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Штакельберг, Определитель по фауне СССР, 60, 1956. <sup>2</sup> Th. Becker, Ежегодн. Зоол. Муз. Акад. наук, 2 (1897). <sup>3</sup> L. Czerny, Abh. Zool.-Bot. Ges. Wien, 15, 1 (1924). <sup>4</sup> J. W. Zetterstedt, Insecta Lapponica, 1840. <sup>5</sup> J. R. Malloch, Rep. Canad. Arct. Exped. 1913—1918, 3, Diptera (1919). <sup>6</sup> Th. Becker, Зап. имп. Акад. наук, сер. VIII, по физ.-матем. отд., 18, № 10 (1907). <sup>7</sup> O. H. Curran, Canad. Entomol., 18, № 12 (1926).



ЭВОЛЮЦИОННАЯ МОРФОЛОГИЯ

С. Е. КЛЕЙНЕНБЕРГ

**К ВОПРОСУ О ПРОИСХОЖДЕНИИ КИТООБРАЗНЫХ \***

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 29 V 1958)

Палеонтологический материал настолько ограничен, что не позволяет делать определенных заключений относительно происхождения китообразных (Cetacea).

Отсутствие переходных ископаемых форм привело Келлога <sup>(9)</sup> к мысли о возможности зарождения отряда китообразных в пресных водах, которые, как считает автор, не оставляют отложений. Эта мысль тем более интересна потому, что из современных китообразных пресноводные представлены наиболее примитивными формами. На это обстоятельство обращал внимание в свое время и Флоуэр <sup>(4)</sup>.

Однако если палеонтологические данные не дают возможности установить предков китов, то некоторые другие положения они позволяют констатировать совершенно твердо. Это, во-первых, то, что расцвет всего отряда наблюдался в миоцене; во-вторых, что подотряд зубатых китообразных (Odontoceti) значительно более древний, чем подотряд беззубых, или усатых, китов (Mysticeti).

Последнее положение очень важно. Тем не менее, оно не учитывается, и отряду современных китообразных, так четко разделяемому на два подотряда, до сих пор приписывается монофилитическое происхождение. Лишь немногие исследователи прежних лет, как Кюкенталь <sup>(10-12)</sup>, Беддард <sup>(5)</sup>, говорили о возможности дифилитического происхождения этого отряда, основываясь на больших морфологических различиях между представителями зубатых и беззубых китов. Кюкенталь шел даже дальше, считая, что эти подотряды китообразных следует рассматривать как отряды, имеющие различные корни.

Против воззрений Кюкенталья выступил Винге <sup>(20)</sup>, основывая свои возражения на некоторых общих чертах в морфологии обоих подотрядов китообразных.

Впоследствии указания Беддарда и Кюкенталья остались совершенно забытыми, и в работах последнего времени всех китообразных продолжают вести от одного общего корня.

Слайпер <sup>(18)</sup>, пересмотрев филогению китообразных, ведет их от примитивных насекомоядных. Омманей <sup>(17)</sup>, основываясь на сравнительно-анатомическом анализе мочеполовой системы китообразных, говорит о чертах сходства ее с таковой у копытных и в то же время — насекомоядных. Поэтому автор весьма сочувственно цитирует Вебера <sup>(19)</sup>, ведущего происхождение китообразных от примитивных копытных, как это было сделано еще Кювье <sup>(7)</sup>.

В последнее время появились очень интересные работы, в которых подход к рассматриваемому здесь вопросу осуществляется с совершенно иных позиций. Так, С. Л. Делямуре <sup>(1)</sup> говорит об определенных указаниях филогенетического родства между зубатыми китообразными и хищными на основе анализа гельминтофауны животных. Бойден и Джемерой <sup>(6)</sup> установили большую близость реакции преципитации белка крови у китообразных и копытных. Это позволяет думать, как пишут авторы, об одном

\* Доклад, прочитанный на XV Международном зоологическом конгрессе в Лондоне 22 VII 1958.



общем корне — о примитивных копытных. К этому же выводу привел и подсчет хромосом, произведенный Макино (<sup>13</sup>), а также Новосельским-Слеповроном и Пекоком (<sup>15</sup>).

Относительно последних работ по биохимии и генетике приходится, к сожалению, сказать, что авторы их, имея в своем распоряжении представителей зубатых и беззубых китов, выводят средние цифры для всего отряда в целом. Можно думать, что если бы эти работы проводились раздельно для каждого подотряда, то результаты их могли бы быть еще более четкими и ясными.

Исследованные нами морфологические особенности зубатых и беззубых китов свидетельствуют о больших и принципиальных различиях, существующих между представителями этих подотрядов.

Остановимся, прежде всего, на морфологии дыхательной системы животных. Эта система, в связи с переходом к водному образу жизни при сохранении легочного типа дыхания, представляет для нас особый интерес благодаря тем изменениям, которые она претерпела в процессе эволюции.

Уже верхние дыхательные пути у зубатых и беззубых китов, как было показано нами, принципиально различны (<sup>2</sup>). У зубатых китообразных всегда только одно наружное дыхательное отверстие дает начало единственному носовому проходу. Помимо наружного кожно-мускульного клапана, запирающего носовой проход, непосредственно над черепом расположена разветвленная и сложная система воздухоносных полостей, окружающих носовой проход.

Ничего подобного мы не находим у беззубых китов. Здесь два наружных дыхательных отверстия дают начало двум носовым ходам. Никаких воздухоносных полостей здесь нет. Кроме того, у беззубых китов сохранились обонятельные раковины, совершенно отсутствующие у зубатых китообразных.

Принципиально различна также морфология гортани и глотки. У зубатых китообразных надгортанник и черпаловидные хрящи, сильно разрастаясь, образуют так называемую дыхательную или носовую трубку, которая подходит непосредственно к хоанам и постоянно удерживается в этом положении. Следовательно, у зубатых китообразных существует полное и постоянное разобщение дыхательного и пищеводного путей.

У беззубых китов гортанные хрящи никакой трубки не образуют. Надгортанник у них в момент глотания просто прикрывает дыхательное отверстие гортани. В момент же дыхания он открывает это отверстие, и одновременно замыкается передний глоточный сфинктер, что лишь временно прерывает сообщение между глоткой и ротовой полостью. Таким образом, у беззубых китов, в отличие от зубатых, постоянное разобщение дыхательного и пищеводного путей отсутствует. Следовательно, можно заключить, что различия в морфологии гортани и глотки между двумя подотрядами китообразных проявляются несравненно в большей степени, нежели между беззубыми китами и наземными млекопитающими.

Хрящевые кольца трахеи у зубатых китообразных замкнутые, тогда как у беззубых они не замкнуты. Большие различия наблюдаются также и в микроструктуре легких (<sup>14</sup>).

Переходя к пищеварительной системе, прежде всего, отмечу, что замена зубов роговыми пластинами усов у беззубых китов представляет собой различие принципиальной важности, недостаточно еще оцененное. Желудок у зубатых китообразных часто бывает очень сложный (количество отделов доходит до 14). У усатых китов желудок всегда трехкамерный. В кишечнике их сохранилась слепая кишка, отсутствующая у зубатых китообразных (<sup>5</sup>, <sup>4</sup>).

Череп зубатых китообразных всегда асимметричен. Это явление совершенно отсутствует у всех беззубых китов. Отсутствует у них и симфизическая челюсть, присущий всем зубатым китообразным. В строении кисти конечности, в основе которой лежит пятипалая конечность млекопитаю-



щих, у зубатых китообразных сохранились все пять пальцев, тогда как у беззубых первый палец или редуцирован совсем, или рудиментарен.

Согласно японским исследованиям (<sup>16</sup>, <sup>21</sup>), в морфологии слуховых отделов мозга и органов слуха у зубатых и беззубых китов также существуют огромные различия, приводящие к тому, что первые обладают более острым слухом, тогда как беззубые киты стоят в этом отношении значительно ниже.

На некоторые различия в строении кожи зубатых и беззубых китов указывает В. Е. Соколов (<sup>3</sup>).

Экологически эти подотряды также резко различны. Беззубые киты, питающиеся массовым кормом, передвигаются в норме медленно и не ныряют на большие глубины. Зубатые китообразные, схватывающие одиночную добычу, передвигаются быстро, и некоторые из них ныряют на очень большие глубины. Следует отметить, что среди зубатых китообразных наблюдается широкая экологическая радиация, тогда как беззубые киты представляют собой узко специализированную группу.

Наконец, зубатые китообразные, имевшие расцвет в верхнем миоцене, вошли в

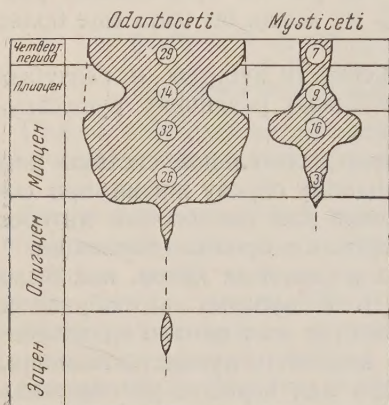


Рис. 1

наше время почти в том же количестве родов, тогда как беззубые киты — в сильно сокращенном числе родов (рис. 1\*). Сокращение родов Odontoceti в среднем плиоцене может быть объяснено неполнотой палеонтологической летописи. Как видно из рис. 1, есть основание думать, что пути эволюции этих двух подотрядов, очевидно, были различны.

Все сказанное позволяет считать дифилитическое происхождение отряда китообразных наиболее вероятным. Видимо, эволюция двух подотрядов шла путем конвергенции, а не дивергенции. И если принять эту точку зрения, то тогда логично рассматривать подотряды Cetacea как отряды.

Вновь поставить этот вопрос, напомнив тем самым о взглядах, развиваемых Кюкенталем и Беддардом, и было целью настоящего сообщения. Хочется высказать уверенность, что если мы будем искать предков зубатых и беззубых китов отдельно, то наши поиски будут значительно более эффективными.

Институт морфологии животных им. А. Н. Северцова  
Академии наук СССР

Поступило  
23 V 1958

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. Л. Делямуре, Гельминтофауна морских млекопитающих в свете их экологии и филогении, М., 1955.
- <sup>2</sup> С. Е. Клейненберг, А. В. Яблоков, Зоол. журн., № 7 (1958).
- <sup>3</sup> В. Е. Соколов, Бюлл. МОИП, 60, № 6 (1955).
- <sup>4</sup> А. В. Яблоков, Зоол. журн., № 4 (1958).
- <sup>5</sup> F. E. Beddard, Book of Whales, N. Y., 1900.
- <sup>6</sup> A. Boydeh, D. Gemeroy, Zoologica, 35, № 6—11 (1950).
- <sup>7</sup> G. Cuvier, Le Regne Animal, 1, 1836.
- <sup>8</sup> W. N. Flower, Nature, 28 (1883).
- <sup>9</sup> R. Kellogg, Quart. Rev. Biol. Baltimore, 3 (1928).
- <sup>10</sup> W. Kükenthal, Zool. Jahrbuch, Abt. Systemat., 5 (1891).
- <sup>11</sup> W. Kükenthal, Fauna Arctica, 1, pt. 2 (1900).
- <sup>12</sup> W. Kükenthal, Sitzungsber. d. Preuss. Acad. d. Wiss., 9 (1922).
- <sup>13</sup> S. Makino, Chromosoma, Berlin, 3, 1948.
- <sup>14</sup> T. Murata, Sci. Rep. Whal. Res. Inst., № 6 (1951).
- <sup>15</sup> B. Nowoseilski-Slepown, A. D. Peacock, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, 65, № 3 (1954—1955).
- <sup>16</sup> T. Ogawa, Sh. Arifuku, Sci. Rep. Whal. Res. Inst., № 2 (1948).
- <sup>17</sup> F. D. Ommaney, Disc. Rep., 5 (1932).
- <sup>18</sup> E. J. Slijper, Die Cetaceen, Haag, 1936.
- <sup>19</sup> M. Weber, Studien über Säugethiere, Jena, 1898.
- <sup>20</sup> H. Winge, Smiths. Misc. Coll., 72, Publ. № 2650 (1921).
- <sup>21</sup> M. Yamada, Sci. Rep. Whal. Res. Inst., № 8 (1953).
- <sup>22</sup> G. G. Simpson, The Principles of Classification and a Classification of Mammals, N. Y., 1945.

\* По Симпсону (<sup>22</sup>). Цифры — число родов.